

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD DE LYON I

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3° CYCLE)
DE CHIMIE (CHIMIE ANALYTIQUE)

par

André BURDIN

Maître ès-Sciences

UTILISATION D'ELECTRODES SPECIFIQUES ET DE METHODES POLAROGRAPHIQUES
A LA DETECTION EN CONTINUE

Soutenue le 23 Octobre 1972 devant la commission d'examen

M. J. TOUSSET Président

Mme M. BREANT Examineurs

M. M. PORTHAULT ...

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
U.E.R. de Biologie Humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	Mle le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. R. FONTANGES, Maître de Conférences
U.E.R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

A mes Parents

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Analytique III dirigé par monsieur PORTHAULT, Maître de Conférences à l'Université de LYON I.

Nous tenons à remercier monsieur J. TOUSSET, Professeur à l'Université Claude-Bernard - LYON I, d'avoir accepté la présidence de notre jury.

Que madame BREANT, Maître de Recherches au C.N.R.S. trouve ici nos remerciements pour avoir bien voulu examiner cette thèse et faire partie de notre jury.

Notre reconnaissance va également à monsieur le Professeur PORTHAULT qui a dirigé le présent travail. Nous le remercions pour l'attention constante qu'il a portée à nos recherches et pour la confiance qu'il nous a toujours témoignée.

Que messieurs BOTTON, J. MESPLEDE et O. VITTORI trouvent ici le témoignage de notre reconnaissance pour les discussions fructueuses que nous eûmes avec eux.

Nous tenons également à témoigner notre reconnaissance à madame TRICOIRE pour la présentation définitive de notre manuscrit.

A tous nos camarades de laboratoire vont notre sympathie et nos amitiés.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552624_0019

I N T R O D U C T I O N

Dans le cadre des études du laboratoire dans le domaine de séparations d'espèces minérales et organiques par chromatographie d'échanges d'ions et par chromatographie liquide sur colonne, nous nous proposons, dans ce travail, d'aborder le problème de détection en continu au moyen d'électrodes spécifiques d'une part et de la polarographie d'autre part aussi bien en milieu aqueux qu'en milieu hydroorganique.

Dans une première partie nous traitons des deux méthodes de détection proposées.

Nous examinons tout d'abord les possibilités d'extension dans le domaine de la confection d'électrodes sélectives et les performances d'électrodes commercialisées dans divers milieux.

Nous consacrons un chapitre à la mise en évidence de phénomènes d'association qui masquent l'espèce à détecter, étude entreprise à l'aide d'électrodes spécifiques en milieu eau-HMPT, solvant mixte qui nous intéresse particulièrement au laboratoire.

Puis nous présentons les méthodes polarographiques. Dans la deuxième partie nous donnons et discutons nos premiers résultats sur la détection en continu proprement dite à l'aide de ces deux méthodes.

Première Partie

Les techniques indicatrices

CHAPITRE I

ELECTRODES SPECIFIQUES

Les électrodes spécifiques, qui ont connu un développement très important ces dernières années, permettent une mesure directe de l'activité des ions en solution. La plupart des ions pouvant être actuellement détectés sont indiqués dans le tableau n° 1, ces électrodes présentent un grand intérêt pour la détection en continu. Cependant, si d'assez nombreux travaux ont été publiés (1) sur les applications des électrodes spécifiques à l'analyse industrielle, le contrôle et divers dosages en continu, nous n'avons pas trouvé de référence sur leur emploi comme détecteur en chromatographie liquide sur colonne.

I. 1 - PRINCIPES GENERAUX DES ELECTRODES SPECIFIQUES A MEMBRANE.

Les électrodes spécifiques à membrane se différencient des électrodes conventionnelles (électrodes métalliques, électrodes à gaz) par le fait qu'il n'y a pas d'échanges d'électrons au niveau de l'interface membrane-solution mais échange d'ions. Néanmoins la différence de potentiel apparaissant entre la membrane et la solution varie avec l'activité de l'ion échangé suivant la loi de Nernst.

On classe généralement les électrodes spécifiques, suivant le type de membrane utilisé, en trois catégories :

- électrodes à membrane de verre,
- électrodes à membrane solide :
 - membrane homogène (précipité, cristal)
 - membrane hétérogène (échangeur d'ions solide),
- électrodes à membrane liquide.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux électrodes des deux dernières catégories dont nous allons maintenant présenter une théorie sommaire.

I. 2 - POTENTIEL DE L'INTERFACE SOLUTION-MEMBRANE.

La membrane contenant des ions i est en contact avec une solution contenant également l'ion i . Les deux phases peuvent échanger ces ions i suivant la réaction :



à l'équilibre thermodynamique, les potentiels électrochimiques de l'ion dans les deux phases sont égaux :

$$\bar{\mu}_{i_{sol.}} = \bar{\mu}_{i_{mem.}}$$

TABEAU N° 1 - Tableau établi d'après les études bibliographiques de W.SIMON (6), C.GAVACH (7) et les fiches techniques "électrodes spécifiques" ORION et BECKMANN.

☐ électrode commercialisée ; + électrode non commercialisée.

Ion détecté	:	Membrane de verre	:	Membrane solide		:	Membrane liquide
				homogène	hétérogène		
H ⁺ (OH ⁻)	:	☐	:		+	:	+
Li ⁺	:	+	:	+		:	
Na ⁺	:	☐	:	☐		:	☐
K ⁺	:	+	:			:	☐
Rb ⁺	:	+	:			:	+
Cs ⁺	:	+	:			:	+
Tl ⁺	:	+	:			:	+
Ag ⁺	:	+	:	☐	+	:	+
NH ₄ ⁺	:	+	:			:	
Mg ²⁺	:	+	:			:	+
Ca ²⁺	:	+	:	+	+	:	+
Sr ²⁺	:	+	:			:	+
Ba ²⁺	:	+	:		+	:	+
Cd ²⁺	:	+	:	☐		:	+
Ni ²⁺	:		:		+	:	
Cu ²⁺	:	+	:	☐		:	+
Zn ²⁺	:		:			:	+
Pb ²⁺	:		:	☐		:	+
Co ²⁺	:		:		+	:	+
Fe ²⁺	:		:			:	+
Fe ³⁺	:		:			:	+
Al ³⁺	:		:	+		:	
La ³⁺	:		:	+	+	:	
F ⁻	:		:	☐		:	
Cl ⁻	:		:	☐	+	:	☐
Br ⁻	:		:	☐	+	:	
I ⁻	:		:	☐	+	:	
CN ⁻	:		:	☐	+	:	
SCN ⁻	:		:	+	+	:	+
BF ₄ ⁻	:		:		☐	:	☐
ClO ₄ ⁻	:		:		☐	:	☐
NO ₃ ⁻	:		:		☐	:	☐
SO ₄ ²⁻	:		:	+	+	:	
S ₂ ⁻	:		:	☐	+	:	
SiF ₆ ²⁻	:		:			:	+
PO ₄ ³⁻	:		:		+	:	+
MAO ₄ ⁻	:		:			:	+
Cr ₂ O ₇ ²⁻	:		:			:	+
IO ₄ ⁻	:		:			:	+

En développant les expressions des potentiels électrochimiques :

$$\mu_i^{\circ} \text{ sol.} + RT \ln a_i \text{ sol.} + nF \phi_{\text{sol.}} = \mu_i \text{ mem.} + nF \phi_{\text{mem.}} \quad (1)$$

où : μ est le potentiel chimique.

μ° est le potentiel chimique standard.

n " la charge de l'ion i .

F " la constante de Faraday.

a_i " l'activité de l'ion i .

ϕ " le potentiel électrique de Galvani.

T " la température absolue.

L'égalité (1) peut se mettre sous la forme :

$$E = \phi_{\text{mem.}} - \phi_{\text{sol.}} = \frac{\mu_i^{\circ} \text{ sol.} - \mu_i \text{ mem.}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_i \text{ sol.} \quad (2)$$

E désignant le potentiel interface solution-membrane.

Si la composition de la membrane est indépendante de la composition de la solution $\mu_i \text{ mem.}$ est alors indépendante de $a_i \text{ sol.}$

L'équation (2) peut s'écrire :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log a_i \text{ sol.}$$

ce qui est l'expression de la loi de Nernst.

L'indépendance de $\mu_i \text{ mem.}$ en fonction de $a_i \text{ sol.}$ revient à ce que le nombre d'ions gagnés ou perdus par la membrane, afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique, soit faible devant sa composition globale ce qui est généralement le cas.

I. 3 - MESURE DES POTENTIELS.

Ce potentiel E ne peut être directement mesuré. On mesure le potentiel d'une pile du genre :

électrode de référence interne | $i_{\text{référence}}$ | membrane | i_{solution} || électrode de référence externe

Le potentiel de cette pile peut se mettre sous la forme simplifiée :

$$E = E_{\text{réf.}} + E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_i \text{ sol.}}{a_i \text{ réf.}}$$

$a_i \text{ référence}$ étant maintenu constant.

$$E_{\text{mes.}} = E_o'' + \frac{RT}{nF} \ln a_i \text{ sol.} \quad (2')$$

L'ensemble électrode de référence interne, solution de référence interne ($i_{\text{référence}}$), membrane, constitue l'électrode spécifique proprement dite. Ces électrodes sont construites selon les schémas suivants.

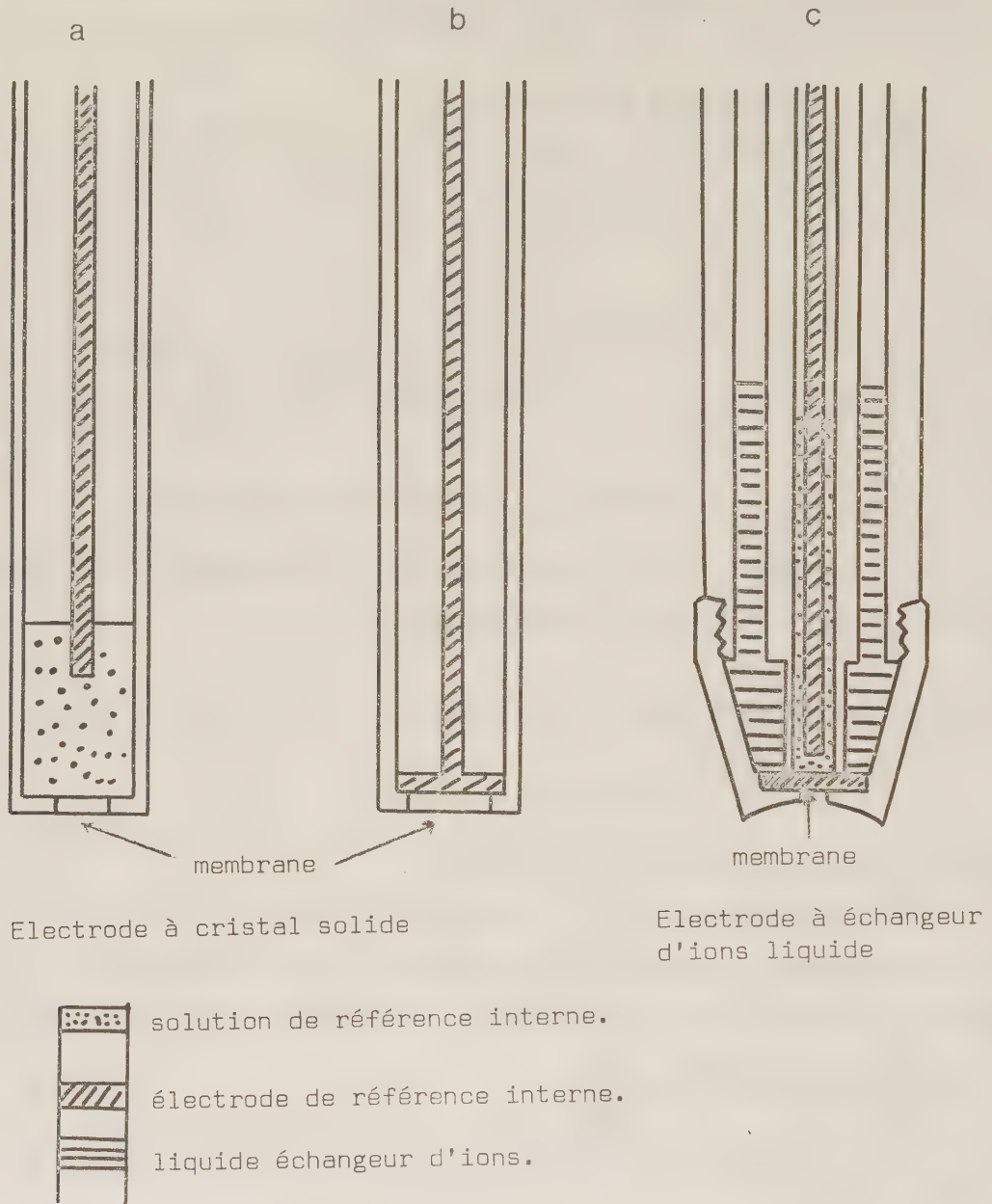
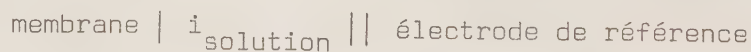


FIGURE 1

Le schéma (b) présente un type d'électrode où la membrane est directement reliée à un conducteur métallique, il n'y a ni électrode de référence interne, ni solution de remplissage. On mesure le potentiel de la pile :



le potentiel mesure :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{i \text{ sol.}}$$

I. 4 - SELECTIVITE DES ELECTRODES SPECIFIQUES A MEMBRANE.

La spécificité à laquelle prétendent les électrodes spécifiques n'est pas idéale. Une électrode répond souvent à plusieurs ions. La connaissance de la sélectivité est indispensable pour les applications pratiques, c'est pourquoi de nombreuses études et théorie sur la sélectivité ont été publiées. Une électrode sera dite sélective de l'ion i si son potentiel n'est pas modifié par la présence d'un autre ion de même signe.

Diverses relations ont été proposées, permettant de relier le potentiel de la membrane en fonction des activités de l'ion mesuré, des ions interférants et de constantes de sélectivité qui peuvent être exprimées en fonction des constantes chimiques ou physico-chimiques comme la mobilité des ions dans la membrane, les produits de solubilité, ou constante d'extraction.

I. 4 a - Sélectivité des membranes solides.

NICOLSKY (2) a établi une équation à partir de valeurs expérimentales pour des ions i et j de même charge n :

$$E = E^{\circ} + \frac{kRT}{nF} \ln \frac{a_i^{1/k} + (K_{ij}^{\text{Pot.}} \cdot a_j)^{1/k}}{a_i^{1/k} + (K_{ij}^{\text{Pot.}} \cdot a_j')^{1/k}} \quad (3)$$

a_i et a_i' sont les activités de l'ion i de part et d'autre de la membrane, k est une constante dépendant des ions i et j et de la membrane, constante déterminée expérimentalement

$$K_{ij}^{\text{Pot.}} = \frac{u_j}{u_i} K_{ij}$$

où u_j et u_i sont les mobilités des ions i et j dans la membrane et K_{ij} est la constante d'équilibre de l'échange :

$$j_{\text{sol.}} + 1_{\text{mem.}} \rightleftharpoons j_{\text{mem.}} + 1_{\text{sol.}}$$

en faisant intervenir les produits de solubilité de la membrane originelle S_{k1} et S_{kj} des précipités.

$$K_{ij} = \frac{S_{k1}}{S_{kj}}$$

k est souvent pris égal à 1. a_i et a_j' étant des valeurs de référence.

Ainsi l'équation (3) peut se mettre sous la forme :

$$E = E'^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln (a_i \cdot K_{ij}^{\text{Pot.}} \cdot a_j) \quad (4)$$

et dans le cas de plusieurs ions interférants de charges différentes, (4) se généraliser :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{n_i F} \ln \left(\sum a_i + K_{ij}^{\text{Pot.}} a_j \frac{n_i}{n_j} \right) \quad (5)$$

I. 4 b - Sélectivité des membranes à échangeurs d'ions liquides.

Du point de vue théorique, les échangeurs d'ions liquides se différencient des échangeurs d'ions solides par la mobilité des sites échangeurs d'ions à l'intérieur de la membrane. Quand le site est électriquement chargé, SANDBLOM, EISENMAN et WALKER (3-5) ont établi une relation générale pour la force électromotrice d'une cellule constituée d'une membrane à échangeurs d'ions liquide et d'une électrode de référence.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{\sum u_i K_i a_i}{\sum u_i K_i a_i''} - f_1 - f_2 \right) \quad (6)$$

$$K_i = \exp \left(- \frac{\mu_i^{\circ} \text{ sol.} - \mu_i^{\circ} \text{ mem.}}{RT} \right)$$

f_1 et f_2 sont deux intégrales sur l'épaisseur de la membrane dont l'expression est donnée dans les publications d'EISENMAN (3).

La relation est valable si le coordonat (site) est situé exclusivement dans la membrane dans laquelle il n'y a pas d'ions étrangers. Les potentiels sont mesurés à courant nul.

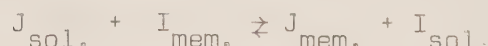
Dans certains cas, les intégrales f_1 et f_2 peuvent être calculées ou négligées (5). A l'équilibre $f_2 = 0$ si les sites n'existent pas à l'état libre (ils sont tous associés avec l'ion i) $f_1 = 0$.

Dans ces conditions et pour un système de référence interne donné W. SIMON et coll. (6) donnent de (6) l'expression :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \sum a_i + \frac{u_{is}}{u_{js}} K_{ij} a_j \quad (6')$$

où u_{is} et u_{js} sont les mobilités du site s associé à i et j à l'intérieur de la membrane.

K_{ij} est la constante d'équilibre de la réaction :



Pour les électrodes dont nous avons entrepris la réalisation les conditions de validité de l'équation (6) sont remplies. La membrane de ces électrodes était constituée d'une solution de chélate métallique dans un solvant organique adsorbé sur du carbone poreux. Pour des électrodes de ce type RUZICKA et TJELL (8)

ont établi une relation de sélectivité à partir de la théorie de l'extraction de chélates métalliques dans un solvant organique.

Le potentiel de la membrane s'écrit :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(a_i + \frac{K^{\circ}}{K} a_j \right) \quad (7)$$

i et j étant des ions de même charge électrique n.

K° et K sont des équilibres d'extraction.



$$\frac{K}{K^{\circ}} = \frac{a_{jA_n} \cdot a_{H^+} \cdot a_i \cdot a_{HA_n}}{a_{iA_n} \cdot a_{H^+} \cdot a_j \cdot a_{HA_n}}$$

$\frac{K}{K^{\circ}}$ est donc équivalent à la constante de l'équilibre



Donc (7) est équivalent à (6) en supposant que les mobilités des espèces iA_n et jA_n sont égales dans la phase organique.

I. 5 - INTERFERENCES DES IONS H^+ .

Une des interférences les plus importantes que l'on rencontre est celle des ions H^+ (ou OH^-), car l'ion H^+ est toujours présent en solution aqueuse.

Les équations établies précédemment peuvent s'appliquer dans le cas de l'interférence de l'ion H^+ avec les électrodes sensibles aux cations et de l'interférence de l'ion OH^- avec les électrodes sensibles aux anions. Les ions H^+ peuvent de plus complexer les anions (HF) et OH^- complexer les cations par formation d'hydroxydes.

I. 6 - QUELQUES ASPECTS PRATIQUES.

I. 6 a - "Empoisonnement" des électrodes

Dans les calculs précédents, il était supposé que les changements de composition de la membrane étaient négligeables devant la composition globale. En réalité quand la concentration et les constantes de sélectivité de l'ion interférant sont élevées la composition de la membrane change; l'ion i étant remplacé par l'ion j interférant à l'intérieur (ou superficiellement dans le cas des électrodes solides) ce qui fait que l'électrode ne se comporte plus comme une

électrode sensible aux ions i mais plus ou moins idéalement comme une électrode sensible aux ions j .

I. 6 b - Influence de la force ionique de la solution.

Les électrodes mesurent l'activité ionique, dans les applications analytiques il est souvent plus intéressant d'atteindre les concentrations et aussi beaucoup plus pratique.

On sait que : $a_i = \gamma_i C_i$

γ_i étant le coefficient d'activité, celui-ci dépend en première approximation (loi de DEBYE et HUCKEL) de la charge de l'ion, de la nature du solvant et de la force ionique de la solution.

Pour une force ionique constante l'équation de NERNST peut s'écrire :

$$E = E'^0 + \frac{RT}{nF} \log C_i \quad (8)$$

Dans tout ce qui suit nous travaillerons à force ionique constante et l'équation (8) pourra ainsi s'appliquer.

I. 6 c - Précision des mesures.

Un calcul d'erreur sur l'équation (8) donne :

$$\Delta E = \left(\frac{0,2568}{n} \cdot 100 \frac{\Delta C_i}{C_i} \right)$$

ΔE est exprimé en mV et $\frac{RT}{F}$ a été calculé pour une valeur de $T = 25^\circ\text{C}$ (29°K).

Le tableau n° 2 donne le % d'erreur sur la concentration en fonction de l'erreur sur la mesure du potentiel ΔE .

ΔE	% d'erreur		
	$n=1$	$n=2$	$n=3$
10 mV	38,92	77,85	116,77
5 mV	19,46	38,92	58,38
2 mV	7,79	15,6	23,4
1 mV	3,89	7,79	11,7
0,5mV	1,95	3,89	5,84
0,1mV	0,39	0,78	1,17

TABLEAU N° 2

CHAPITRE II

REALISATION ET ETUDE DU COMPORTEMENT DE QUELQUES ELECTRODES

Au laboratoire un certain nombre de travaux ont été réalisés en extraction liquide-liquide (9) et en échange d'ions en milieu mixte (10,11). Ces techniques sont susceptibles d'application dans la construction de membranes d'électrodes spécifiques. Aussi dans l'optique détection d'ions en continu nous avons tout d'abord tenté d'évaluer nos possibilités actuelles d'extension dans le domaine des électrodes spécifiques.

II. 1 - APPAREILLAGE ET REACTIFS.

Les potentiels ont été mesurés avec un pH-millivoltemètre à affichage numérique ORION type 801 relié à un enregistreur SOLEA-TACUSSEL, type EPL 1.

Les électrodes de référence étaient soit une électrode de référence Ag/AgCl ORION, modèle 90-02 à double jonction, soit une électrode de référence au calomel (TACUSSEL, type C 10).

Les mesures de pH ont été effectuées avec une électrode de verre (TACUSSEL, modèle T B). La cellule de mesure était une cellule avec jaquette thermostatique à circulation (TACUSSEL, modèle RM 06) pour des mesures thermostatées.

Les réactifs chimiques et solvants organiques sont des produits "pour analyse" d'origine PROLABO, FLUKA, MERCK. Le titre des solutions de cations métalliques a été déterminé par dosage à l'E.D.T.A.

II. 2 - ELECTRODES A ECHANGEURS D'IONS LIQUIDES.

Les électrodes ont été préparées selon la technique utilisée par RUZICKA et TJELL (8).

Elles se distinguent des autres électrodes à échangeurs d'ions liquides par la nature de la membrane utilisée. Généralement l'échangeur d'ions est emprisonné dans une fine (0,1 mm) membrane poreuse (filtres millipores en polyéthylène, acétate de cellulose ...) qui est électriquement peu conductrice. Dans le cas présent l'échangeur d'ions est adsorbé sur une tige de carbone de dimensions relativement importantes (ϕ 5 mm ; h : 2 cm). L'élément sensible est une solution, dans un solvant organique non miscible dans l'eau, d'un chélate métallique insoluble dans l'eau.

La tige de carbone est enserrée dans un tube de téflon : pour cela le tube de téflon est chauffé à 150°C puis la tige est placée à l'intérieur du tube qui en refroidissant se contracte et assure ainsi une parfaite étanchéité. Le contact électrique est effectué par une tige d'acier vissée dans le carbone. Au-dessus de la

partie carbone une réserve d'échangeur d'ion liquide permet de maintenir une imprégnation permanente. L'imprégnation initiale est réalisée en branchant le coté ouvert à une prise de vide (trompe à eau) le coté carbone étant placé dans la solution organique active. Avant usage l'électrode est prétrempée dans une solution de l'ion correspondant. Nous donnons (figure 2) la représentation schématique d'une telle électrode.

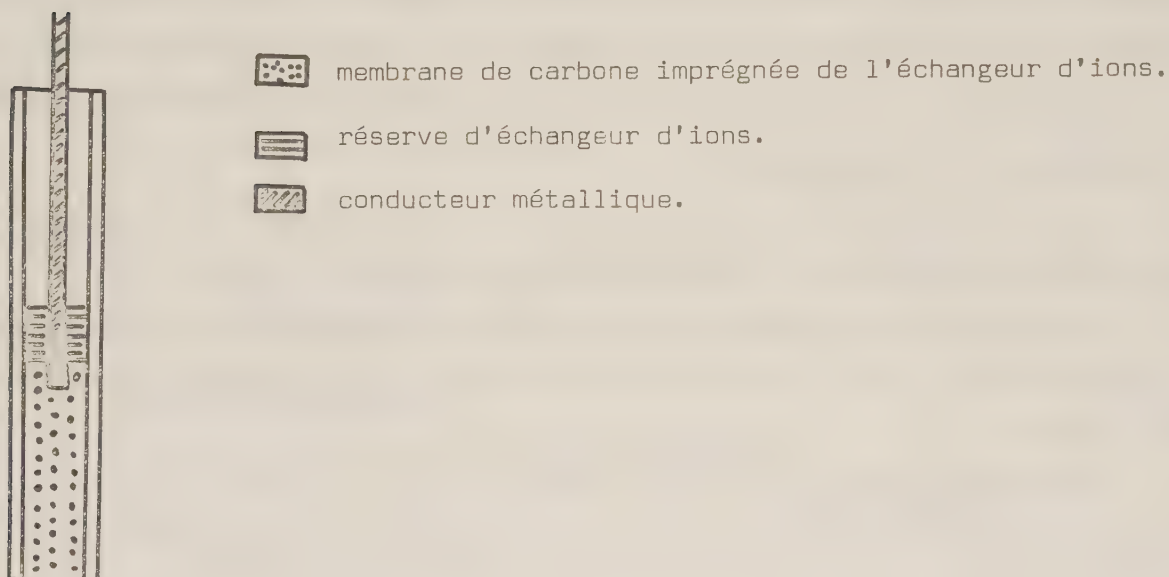


FIGURE 2 - Schéma de l'électrode à échangeur d'ion liquide.

II. 3 - ELECTRODE SENSIBLE AUX IONS Cu^{2+} .

L'élément sensible de cette électrode est une solution de dithizonate de cuivre dans le xylène préparée par extraction d'ions cuivriques à partir d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre 10^{-3}M à $\text{pH} = 4$ à l'aide d'une solution de dithizone dans le xylène 10^{-4}M .

II. 3 a - Réponse de l'électrode aux ions Cu^{2+} .

En milieu KNO_3 la réponse de l'électrode est Nernstienne c'est-à-dire que la fonction $E = f(P \text{ Cu}^{2+})$ est une droite de pente $29,5 \text{ mV/P Cu}^{2+}$ à 25°C (expérimentalement $29 \text{ mV/PCu}^{2+} \pm 1 \text{ mV}$ sur 5 droites d'étalonnage). La réponse de l'électrode est linéaire dans une zone de concentration de 10^{-1}M à 10^{-5}M . Les temps de réponse sont de quelques minutes (2 à 3 minutes pour atteindre un potentiel stable à $\pm 0,5 \text{ mV}$ quand on double la concentration en Cu^{2+}), la dérive de la réponse est inférieure à 1 mV en 30 minutes.

La reproductibilité dans le temps est relativement bonne quelques millivolts d'écart sur une période de 15 jours (figure 3). La durée de vie de l'électrode est limitée par l'évaporation de la solution mais en pratique ceci ne pose pas de problème car l'électrode peut très facilement être rechargée.

II. 3 b - Interférences.

- Interférences des ions H^+ -

Deux sortes d'interférences peuvent se produire :

- formation d'hydroxyde cuivrique, interférence qui se traduit par une diminution du potentiel quand le pH augmente,
- réponse de la membrane aux ions H^+ (interférence directe) qui se traduit par une augmentation du potentiel quand la concentration en ion H^+ augmente. Il existe cependant une zone de pH où le potentiel est indépendant de la concentration en ions H^+ . La largeur de cette zone dépend de l'activité des ions Cu^{2+} (figure 4).

- Interférences des ions divalents -

Pour une concentration en Cu^{2+} de $10^{-4} M$ il n'y a pas interférence des ions Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} (les valeurs des constantes de sélectivité $(K_{Cu^{2+}M^{2+}}^{Pot.})$ sont inférieures à 10^{-4}). Ce qui est en accord avec l'ordre des constantes d'extraction de ces métaux sous forme de dithizonates qui sont nettement inférieures à celles du cuivre.

TABLEAU N° 2 - Constantes d'extraction des chélates métalliques (12), (solvant CCl_4).

Métal	Ag^+	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
$\frac{\log K}{n}$	7,6	1,07	0,8	5,2	0,31	0,4	1,1

- Interférences des ions Ag^+ -

La constante d'extraction du dithizonate d'argent étant nettement supérieure à celle du cuivre on peut s'attendre à une interférence des ions Ag^+ c'est ce qui se produit expérimentalement. L'électrode répond aux ions Ag^+ avec une pente de 60 mV/P Ag^+ , la réponse est très rapide de l'ordre de 2 à 3 secondes et le potentiel pris est indépendant de la concentration en Cu^{2+} (figure 5). En fait l'électrode se comporte exactement comme l'électrode aux ions Ag^+ décrite par RUZICKA. L'électrode ne répond plus aux ions Cu^{2+} il y a eu remplacement à l'intérieur de la membrane du dithizonate de cuivre par du dithizonate d'argent.

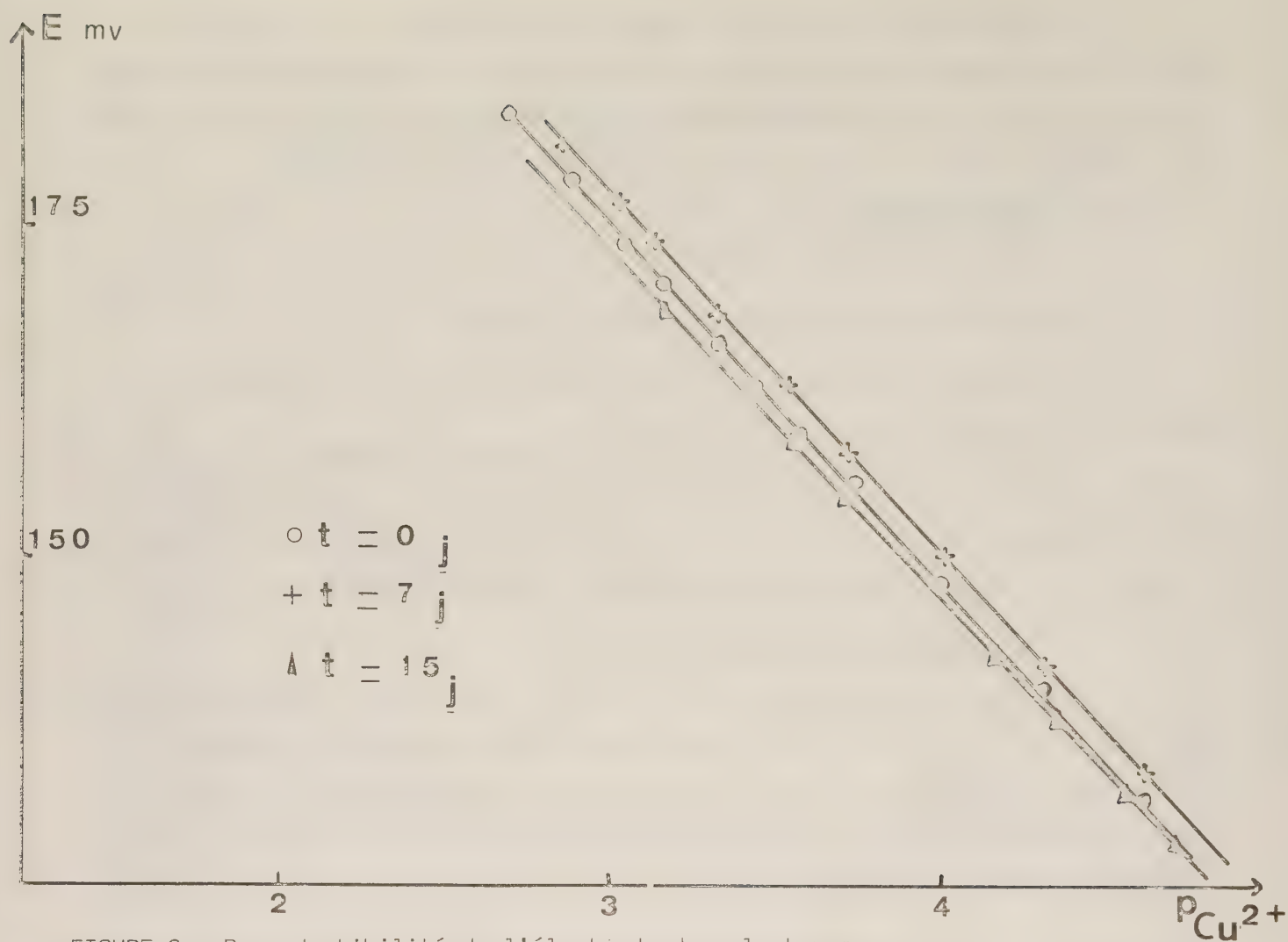


FIGURE 3 - Reproductibilité de l'électrode dans le temps.

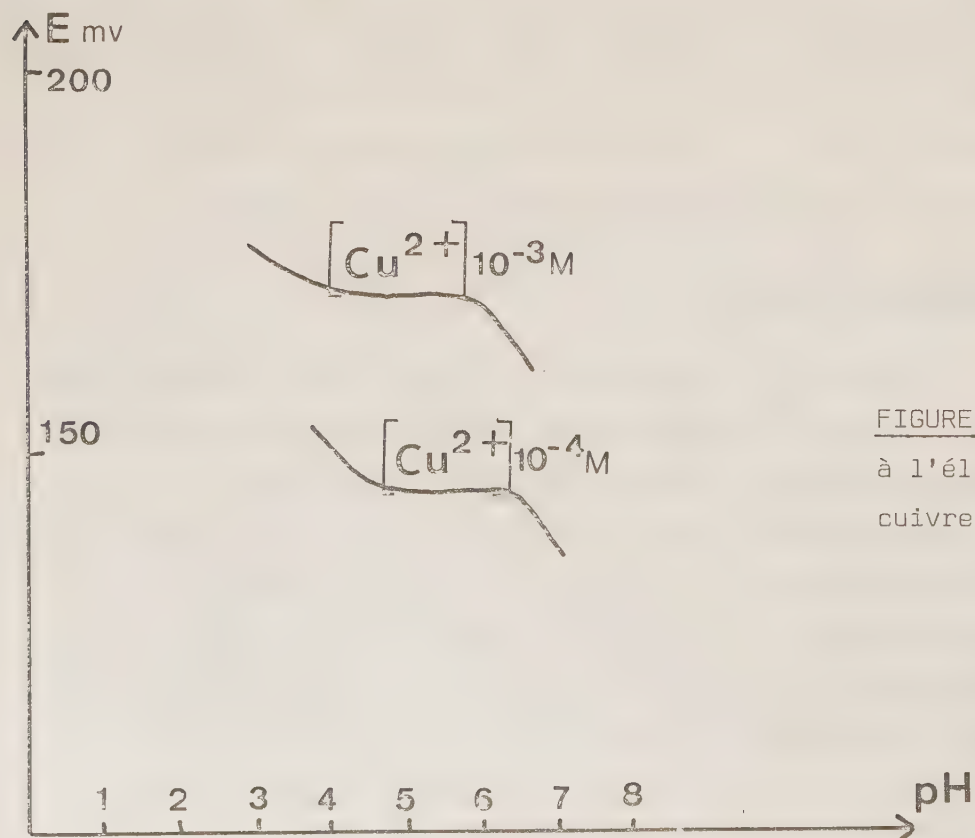


FIGURE 4 - Interférence du pH à l'électrode à dithizonate de cuivre.

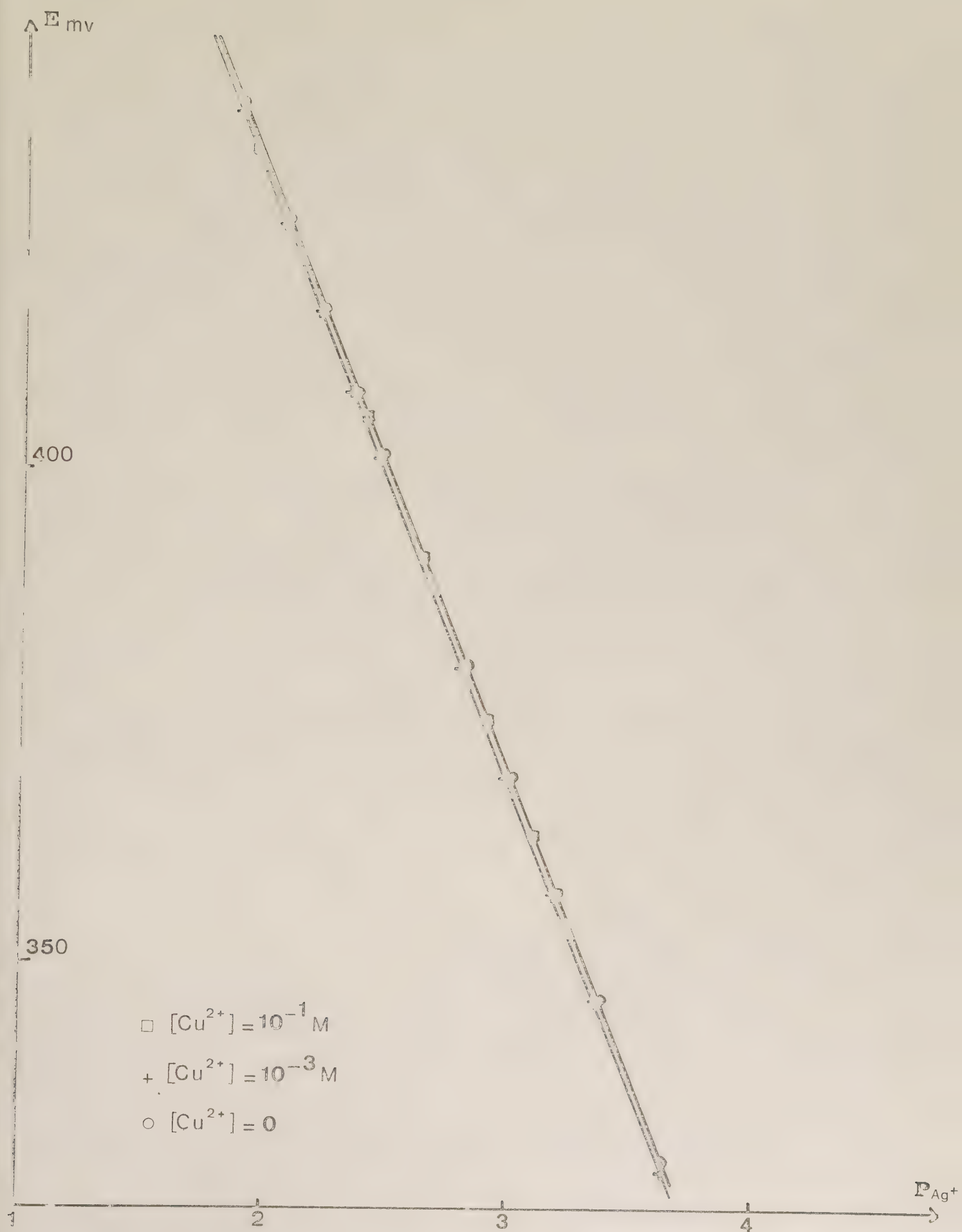


FIGURE 5 - Interférences des ions Ag^+ à l'électrode à dithizonate de cuivre.

- Interférences des ions Cl^- -

En milieu KCl la pente de la droite d'étalonnage $E = f(P \text{ Cu}^{2+})$ n'est plus égale à la valeur donnée par l'équation de NERNST mais varie avec la concentration en ion Cl^- de 29 mV à environ 60 mV (figure 6). En présence d'ions Cu^{2+} l'électrode répond aux ions Cl^- . Mais en l'absence de Cu^{2+} on n'observe aucune réponse de l'électrode aux ions Cl^- (figure 7). La réponse de l'électrode aux ions Cu^{2+} en milieu chlorure devenant beaucoup plus lente (plus d'une dizaine de minutes) quant à la réponse de l'électrode aux ions Cl^- elle est extrêmement lente (figure 8). Une telle interférence ne s'explique pas dans le cadre des théories classiques d'interférence présentées au chapitre précédent. Cependant un tel phénomène, changement de la pente de la droite d'étalonnage $E = f(P \text{ Cu}^{2+})$ avec la concentration en chlorure, a été observé par BAKER et coll. (13) avec une électrode de verre (Ge , Se , Sb). Ils interprétaient ce phénomène comme étant dû à un double mécanisme au niveau de la membrane.

Dans notre cas on peut penser aux mécanismes suivants :

- échange d'ions $\text{Cu}^{2+}_{\text{sol.}} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{\text{mem.}}$
- phénomène d'oxydoréduction au niveau de la membrane (dans notre cas tige de carbone) $\text{Cu}^{2+} + e^- + 3 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^{2-}$

En présence de Cl^- il y a stabilisation de l'ion Cu^+ sous la forme CuCl_3^{2-} .

Cette hypothèse est compatible avec le comportement d'une électrode à remplissage $\text{Fe}(\text{TTA})_3$ dans le xylène (TTA = Thénoltrifluoroacétone) que nous avons également testée. Elle présente une réponse (instable et lente) de la forme :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})}$$

et non de la forme

$$E = E^\circ + \frac{RT}{3F} \ln (\text{Fe}^{3+})$$

si l'on avait un pur mécanisme d'échange. Il semblerait donc que la réponse de l'électrode soit due principalement à un phénomène d'oxydo-réduction au niveau du carbone quand peuvent exister en solution un ion à deux états d'oxydation différents $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et à un phénomène d'échange quand une seule forme existe en solution Cu^{2+} , Ag^+ .

II. 3 c - Autres électrodes à échangeurs d'ions liquides sensibles aux ions Cu^{2+} .

Nous avons également utilisé d'autres solutions de remplissage :

- solution de diéthylthiocarbonate de cuivre dans CCl_4 .

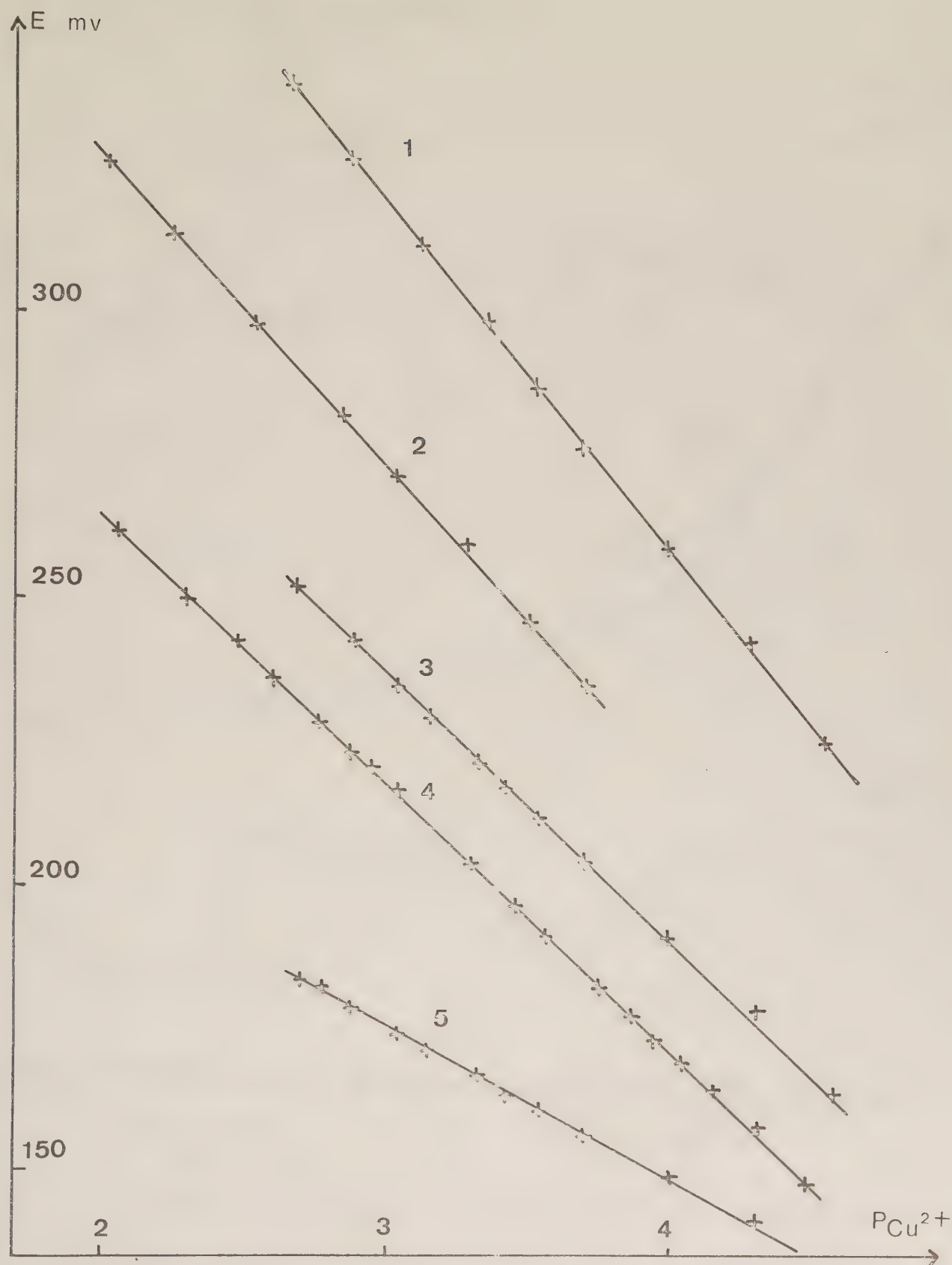


FIGURE 6 -- Réponse de l'électrode aux ions Cu^{2+} en présence de l'ion Cl^- .

(1) - $\text{KCl} = 0,5\text{M}$; (2) - $\text{KCl} = 0,1\text{M}$; (3) - $\text{KCl} = 5 \cdot 10^{-2}\text{M}$;

(4) - $\text{KCl} = 10^{-2}\text{M}$; (5) - $\text{KNO}_3 = 0,1\text{M}$.

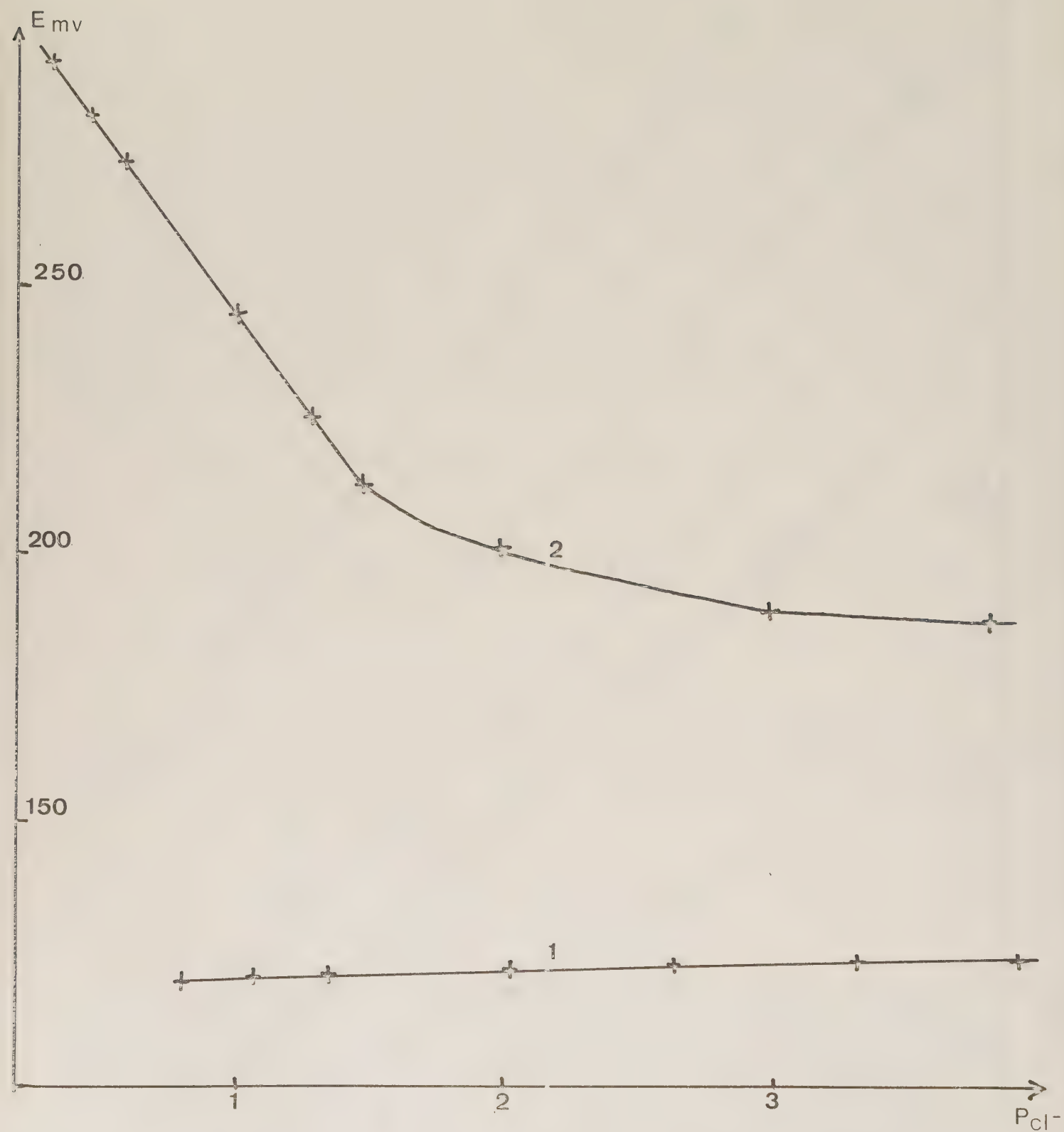
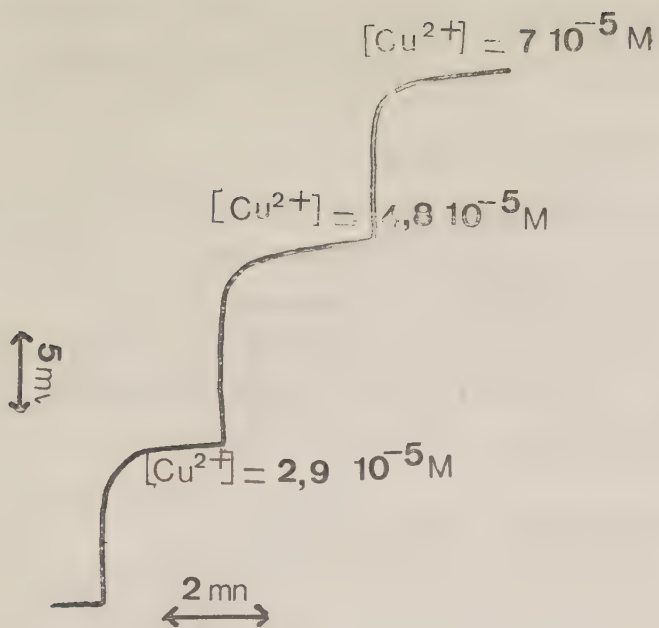


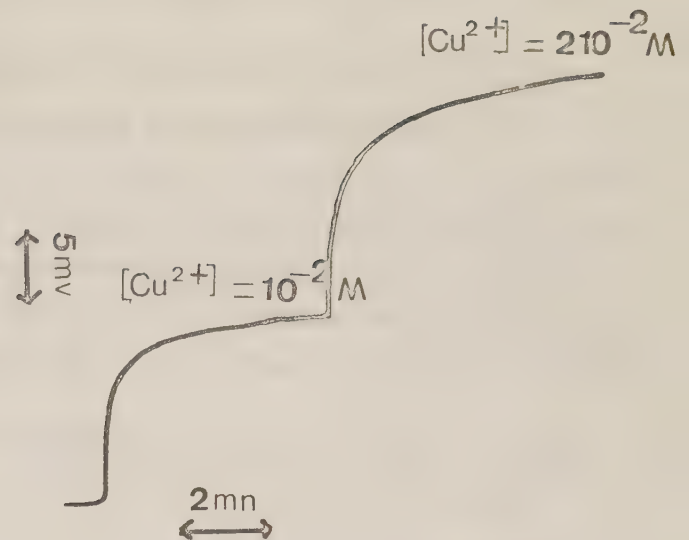
FIGURE 7 - Réponse de l'électrode à dithizonate de cuivre aux ions Cl^- .

(1) - $Cu^{2+} = 0$

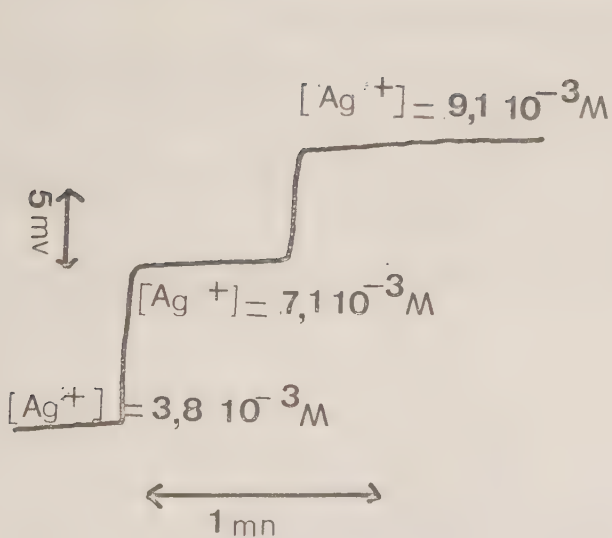
(2) - $Cu^{2+} = 10^{-3} M$



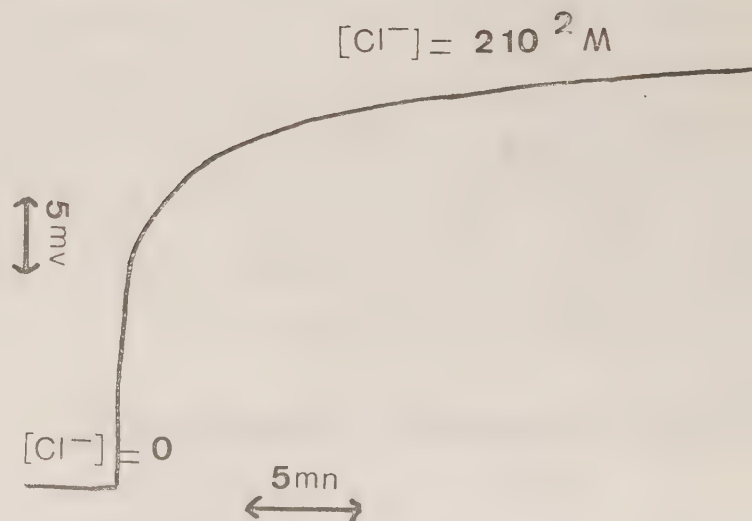
A - Réponse aux ions Cu^{2+}
en milieu KNO_3 (0,1M)



B - Réponse aux ions Cu^{2+}
en milieu KCl . (0,1M)



C - Réponse aux ions Ag^+
 KNO_3 0,1M



D - Réponse aux ions Cl^-
 KNO_3 0,1M ; Cu^{2+} $10^{-3} M$

FIGURE 8 - Temps de réponse de l'électrode à échangeurs d'ions liquides.

La réponse de l'électrode est plus lente et plus instable et beaucoup plus sensible au pH et aux interférences des cations divalents que l'électrode précédente.

- solution de dithizonate de cuivre dans CCl_4 .

Cette électrode présente des caractéristiques voisines de l'électrode à dithizonate de cuivre dans le xylène. Mais le CCl_4 étant beaucoup plus volatil que le xylène il est nécessaire de recharger l'électrode beaucoup plus souvent, d'où une moins bonne reproductibilité des résultats, d'autre part les caractéristiques de la réponse (temps de réponse, stabilité, linéarité) sont légèrement inférieures et des écarts à la loi de NERNST sont enregistrés (pente $29 \text{ mV} \pm 3 \text{ mV}$).

II. 3 d - Conclusion sur les électrodes à échangeurs d'ions liquides.

La versatilité que présente les échangeurs d'ions liquide est leur avantage principal. A partir d'une membrane donnée une électrode peut être transformée en une autre par simple changement de la solution de remplissage. Ces électrodes peuvent donc être adaptées au laboratoire à des problèmes particuliers avec une très grande souplesse (sans problème de confection de membrane) par simple choix d'une solution de remplissage adéquate. La conception des électrodes avec membrane de carbone selon le principe de RUZICKA est basée sur nos connaissances. Le système de distribution liquide-liquide est accessible du point de vue réalisation. Cependant une des principales difficultés est le choix de système suffisamment spécifique et pour un certain nombre de cas suffisamment stable. Une véritable étude systématique pourrait être entreprise mais elle dépasse le cadre de notre travail.

Quoiqu'il en soit de telles électrodes ne pourront être utilisées en milieu hydroorganique ou organique et sont très sensibles au pH.

Par contre les électrodes solides peuvent être utilisées dans de tels milieux, un certain nombre d'exemples sont donnés dans la littérature eau-acétone, eau-acétonitrile, eau-alcool (14), eau-diméthylformamide, eau-dioxane (15), carbonate de propylène (16).

II. 4 - ELECTRODES A MEMBRANES SOLIDES.

Différents types d'électrodes à membrane solide existent :

- électrode homogène : la membrane est constituée soit d'un monocristal (LaF_3) soit d'un précipité pastillé (ou d'un mélange de précipités).
- électrode hétérogène : d'échangeur d'ions (résines, ou précipité) est mélangé à un liant (PVC, Polystyrene, silicone) qui sert à former la membrane et donne à celle-ci ses propriétés mécaniques.

Nous avons fait quelques essais de réalisation de membranes solides du type précipité pastillé, de telles membranes devront présenter une conductibilité

suffisante (pour un millivoltmètre d'impédance d'entrée de $10^{12} \Omega$ une résistance de membrane supérieure à $10^8 \Omega$ entraîne une distorsion du potentiel mesure supérieur à 0,1 mV).

Elles devront également avoir des qualités mécaniques (résistance et étanchéité suffisantes). Si la membrane n'est pas étanche elle se comportera à la limite comme une simple jonction liquide.

Nous avons préparé des membranes (EuF_3 et AgCl) pastillées. Les membranes de fluorure d'euporium étaient extrêmement friables et ne pouvaient être utilisées. Les membranes d' AgCl ont été collées à l'extrémité d'un tube de téflon. La solution de référence interne est une solution de NaCl 0,1M. l'électrode de référence interne, une électrode Ag/AgCl .

L'électrode présente une réponse non nernstienne (pente de la droite d'étalonnage 45 mV/P Cl^-). L'influence de la force ionique n'est pas celle attendue, (tableau n° 3), alors que l'électrode commercialisée "ORION" sensible aux ions Cl^- permet de calculer des coefficients d'activité proches de ceux donnés dans la littérature (17).

La réalisation de membranes solides pose des problèmes technologiques beaucoup plus importants que les échangeurs d'ions liquides. D'ailleurs dans les publications concernant les membranes solides, les auteurs soulignent souvent, dans une série d'électrodes préparées dans des conditions supposées reproductibles, des irrégularités dans la reproduction des résultats et des réponses non nernstiennes (1).

TABLEAU N° 3

μ Force ionique NaClO_4	E Electrode "Orion" $\text{Cl}^- = 10^{-3} \text{M}$	γ Coefficient d'ac- tivité trouvé	γ calculé (17)	E Electrode AgCl pastillé $\text{Cl}^- = 10^{-3} \text{M}$
10^3	E = 151.0	0.96	0,96	E=152,8
10^2	153.0	0.895	0.900	149,9
$5 \cdot 10^2$	156.1	0.795	0.805	142,8
10^1	157.9	0.745	0.76	141,7
0.5	161.2	0.66	0.67	139,2

II. 4 a - Electrodes à membrane solide en milieu hydroorganique.

À côté d'essais de réalisation d'électrodes spécifiques, nous avons testé des électrodes commercialisées "ORION" à cristal sensible aux ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cl^- . La membrane est une pastille $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgCl}$ (ou $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$ ou $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$). Le sulfure d'argent améliorant les qualités mécaniques et la conductivité de la membrane. C'est l'ion argent qui est mobile à l'intérieur de la membrane, ces électrodes répondent aux ions Ag^+ .

Dans une solution ne contenant pas d'ions Ag^+ mais des ions M^{2+} on a :

$$a_{\text{Ag}}^2 \cdot a_{\text{S}^{2-}} = S_{\text{Ag}_2\text{S}}$$

S est le produit de solubilité

$$a_{\text{M}^{2+}} \cdot a_{\text{S}^{2-}} = S_{\text{MS}}$$

d'où :

$$a_{\text{Ag}^+} = \left(\frac{S_{\text{Ag}_2\text{S}}}{S_{\text{MS}}} \cdot a_{\text{M}^{2+}} \right)^2$$

comme :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{M}^{2+}}$$

L'électrode répond aux ions M^{2+} suivant la loi de Nernst.

- Electrode sensible aux ions Cu^{2+} -

Nous allons d'abord comparer les performances en milieu aqueux de cette électrode avec celles de l'électrode à échangeurs d'ions liquides que nous avons réalisée.

La loi de Nernst est suivie dans une zone de concentration de 10^{-1}M à 10^{-6}M . Le temps de réponse est de l'ordre de 1 minute quand on double la concentration (10^{-3}M). Les principales interférences sont celles des ions Ag^+ , Hg^{2+} et Fe^{3+} , les autres cations sont pratiquement sans interférences notamment l'ion H^+ (figure 9). Les ions Cl^- présentent une interférence dont le mécanisme est le suivant :



Cette réaction se produit si :

$$a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 > \frac{S_{\text{Ag}_2\text{S}}}{S_{\text{AgCl}}^2 \cdot S_{\text{CuS}}}$$

La réponse de l'électrode suit la loi de Nernst en milieu eau-HMPT jusqu'à 70% en volume d'HMPT (pour des pourcentages supérieurs la réponse devient très instable). Le temps de réponse varie avec la concentration en HMPT. Elle est lente à 10% et 20%, plus rapide à 50%, instable à 70% (figure 10). La reproductibilité des potentiels dans le temps n'est pas très bonne.

En milieu eau-dioxane 50% nous n'avons pas eu de réponse de l'électrode aux ions Cu^{2+} .

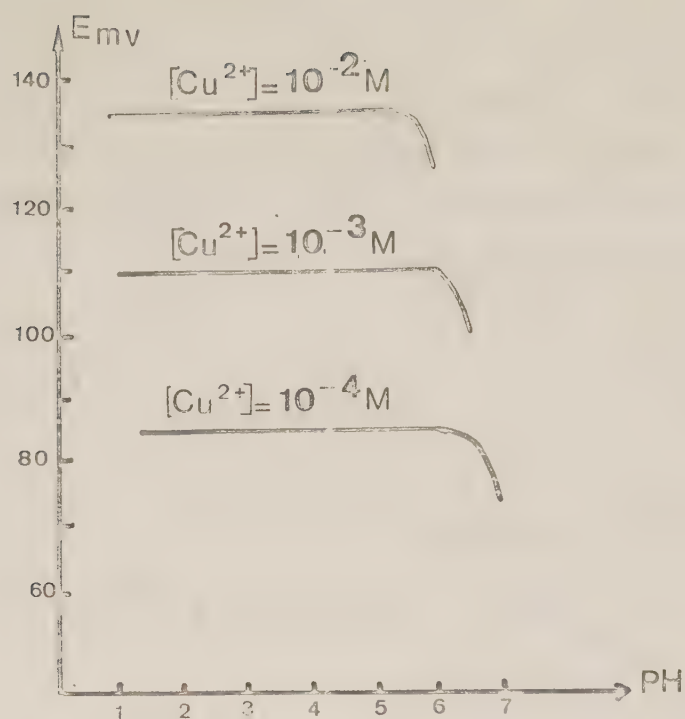


FIGURE 9 - Interférence des ions H^+ à l'électrode à cristal sensible aux ions Cu^{2+}

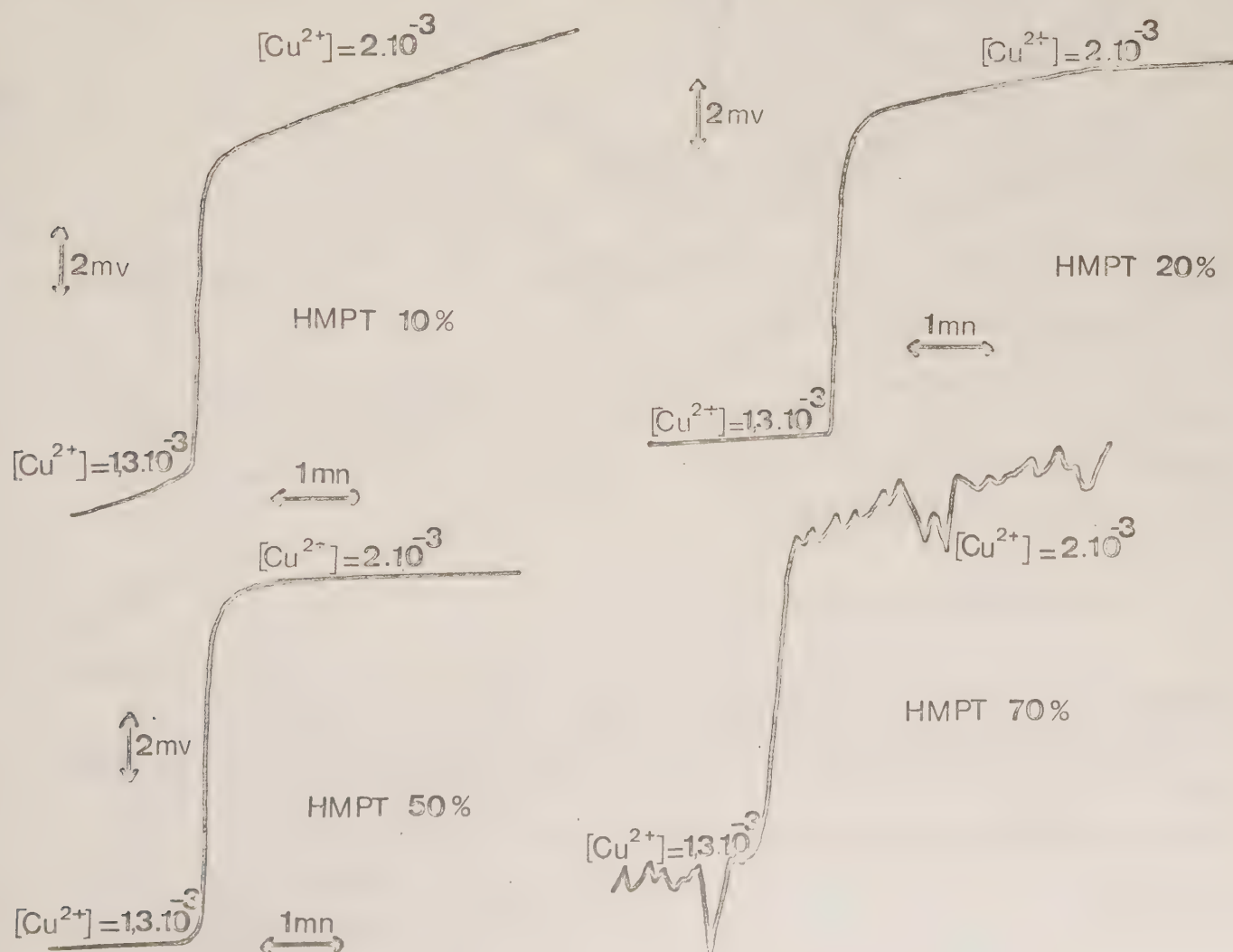


FIGURE 10 - Temps de réponse de l'électrode à divers % en HMPT.

L'électrode a présenté un "empoisonnement" au cours des mesures en milieu HMPT (empoisonnement accidentel et d'origine inconnue). La réponse de l'électrode présentait alors la forme indiquée dans la figure 11, forme identique dans l'eau et eau-HMPT 20%. Après trempage pendant deux jours dans une solution $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1 \text{ M}$, l'électrode se comportait normalement et nous n'avons pas observé de dégradation de l'état de surface de la membrane.

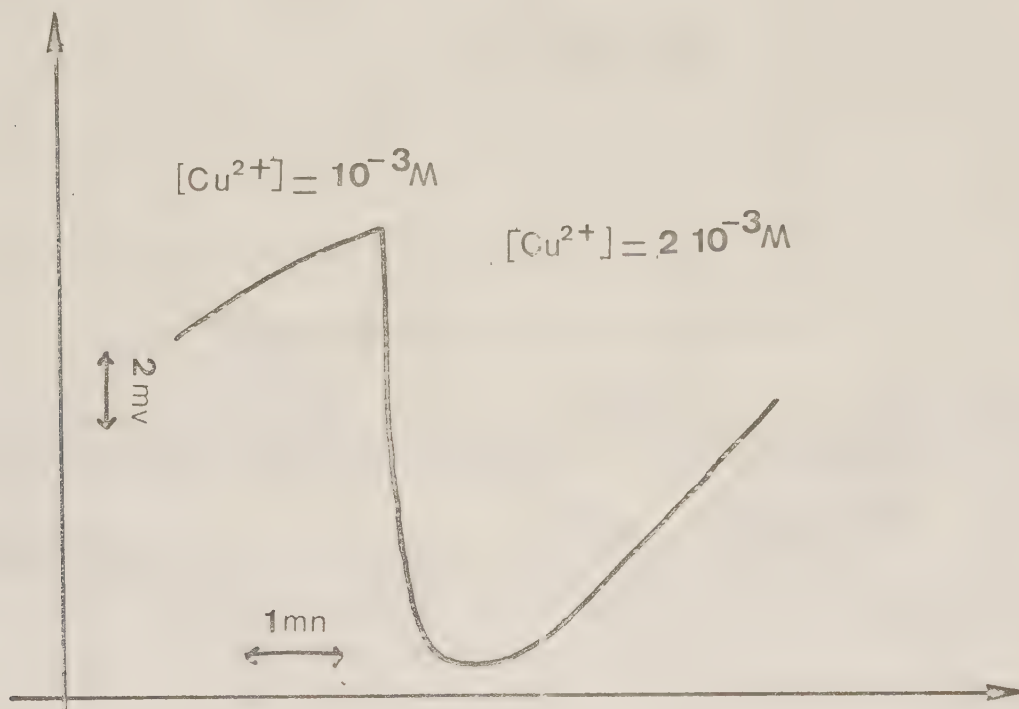


FIGURE 11 - Forme de la réponse de l'électrode aux ions Cu^{2+} après empoisonnement.

- Electrode sensible aux ions Cd^{2+} -

La réponse de l'électrode est nernstienne (figure 12) (29 mV/P Cd^{2+}) dans une zone de concentration de 10^{-1} M à 10^{-5} M jusqu'à 70% en volume d'HMPT et dioxane. Pourcentage à partir duquel la réponse devient lente et instable. Il n'y a pas de dégradation de l'état de surface de la membrane.

- Electrode sensible aux ions Cl^- -

La réponse de l'électrode est nernstienne (59 mV/P Cl^-) dans les mélanges eau-HMPT jusqu'à 80% en HMPT et pour des concentrations de 1 M à 10^{-4} M .

Dans l'HMPT pur la réponse est très instable et la membrane se dégrade assez rapidement, sans doute dû à la solubilité de la membrane, peut être par formation de complexe d'ordre supérieur (Ag Cl_n).

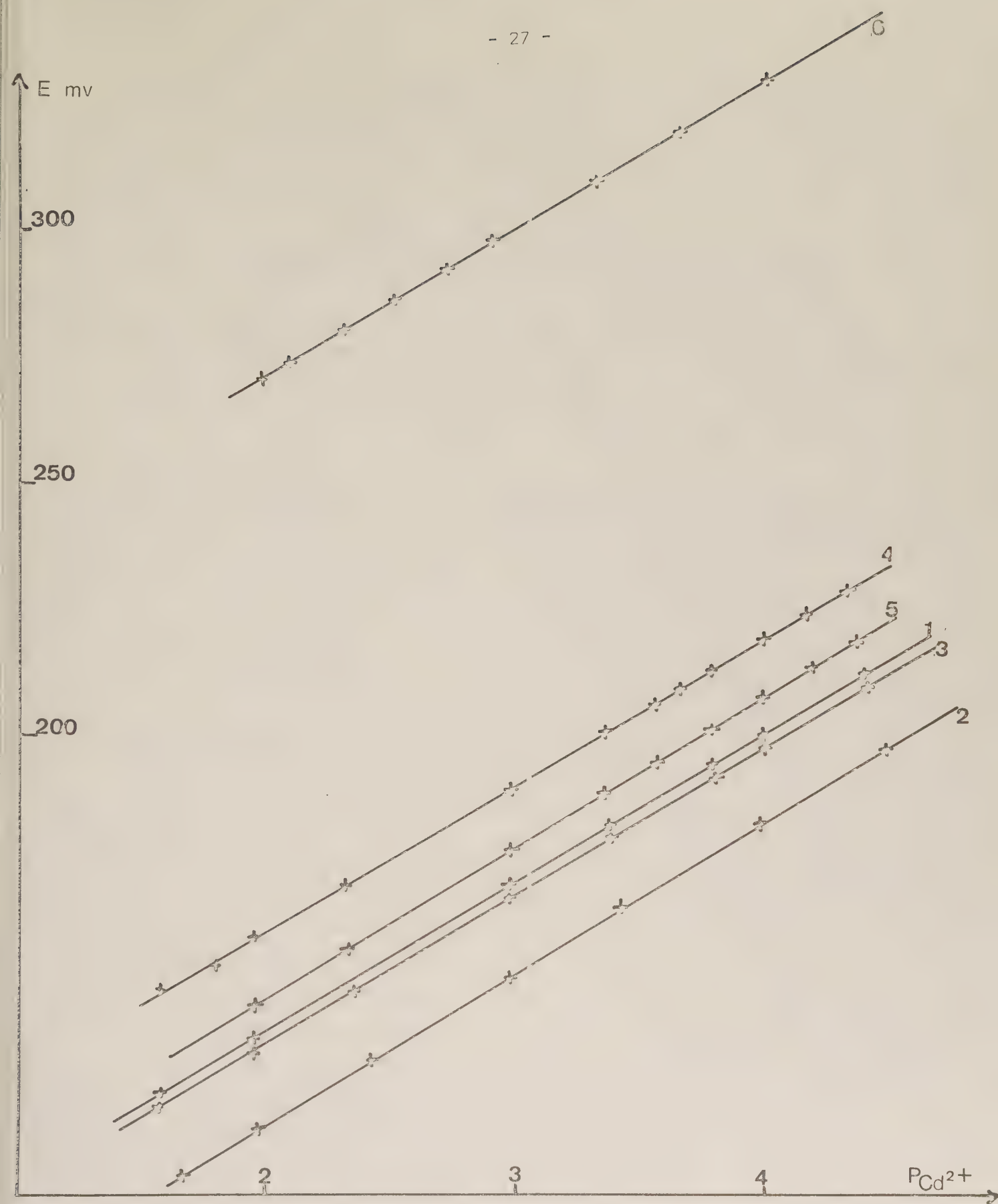


FIGURE 12' - Vérification de la loi de Nernst en milieu eau-HMPT et eau-dioxane. Electrode aux ions Cd^{2+} .

(1)-eau-dioxane 20% (NaNO_3 0,3M) ; (2)-eau-dioxane 80% (NaNO_3 0,3M) ;
 (3)-eau-HMPT 20% (KNO_3 0,2M) ; (4)-eau-HMPT 50% (KNO_3 0,2M) ;
 (5)-eau-HMPT 50% (NaClO_4 1,5M) ; (6)-eau-HMPT 50% (NH_4Cl 0,8M).

DUBOIS (18) a testé une électrode de référence Ag/AgCl dans l'HMPT (NaCl saturé) NaClO₄ 0,5 M. Il n'obtient pas de potentiel stable et observe une dissolution de NaCl. Ce qui est compatible avec la formation de complexes d'ordre supérieurs. Malgré la dégradation (très importante) de la surface de l'électrode la réponse de celle-ci continue à suivre la loi de Nernst.

II. 4 b - Détection des terres rares avec l'électrode à membrane LaF₃ sensible aux ions F⁻.

Dans la membrane LaF₃, seul l'ion F⁻ est mobile (19). L'ion La³⁺ est immobile. Donc l'électrode ne répond pas directement aux ions La³⁺.

Le potentiel de l'électrode est donné par l'équation de Nernst :

$$E = E^{\circ} - \frac{2,3 RT}{F} \log a_{F^-}$$

Dans une solution contenant des ions La³⁺ et en équilibre avec la membrane (LaF₃ solide) alors la concentration en F⁻ à la surface de l'électrode est déterminée par le produit de solubilité de LaF₃ :

$$S_{LaF_3} = a_{La^{3+}} \cdot a_{F^-}^3$$

d'où :

$$E = E^{\circ} + \frac{2,3 RT}{3F} \log a_{La^{3+}}$$

Si on effectue une mesure en plaçant l'électrode directement dans une solution de La³⁺ il n'y a aucune réponse, car la solubilité du cristal solide (un monocristal) est nettement inférieure au produit de solubilité du précipité. ROSS (20) donne un produit de solubilité $S_{LaF_3} = 10^{-29}$ pour la membrane, alors que le produit de solubilité dans l'eau à 25°C et une force ionique de 0,03 est de $1,2 \cdot 10^{-18}$ (21). La quantité de F⁻ libérée par la membrane est insuffisante pour précipiter les ions La³⁺ de l'échantillon. La concentration en F⁻ reste constante quelle que soit la concentration en La³⁺. Si l'on rajoute dans la solution des ions F⁻ ou du précipité LaF₃ finement divisé l'électrode répond alors aux ions La³⁺ (et à tous les lanthanides). La réponse dépend de la présence des ions F⁻, du pH (formation de HF, des hydroxydes de lanthane et de l'interférence des ions OH⁻).

La réponse n'est pas celle prévue par la théorie. La pente de la droite d'étalonnage n'étant pas de 20 mV/P La³⁺ mais d'environ 45 mV (figure 13) ce qui fait que l'emploi d'une telle électrode est assez délicat.

II. 5 - PRECISION DES MESURES.

L'erreur sur le potentiel mesuré dépend de la stabilité de la réponse, de la dérive dans le temps et de la reproductibilité des mesures. Pour des concentrations déterminées par une droite d'étalonnage, la précision maximale pour les

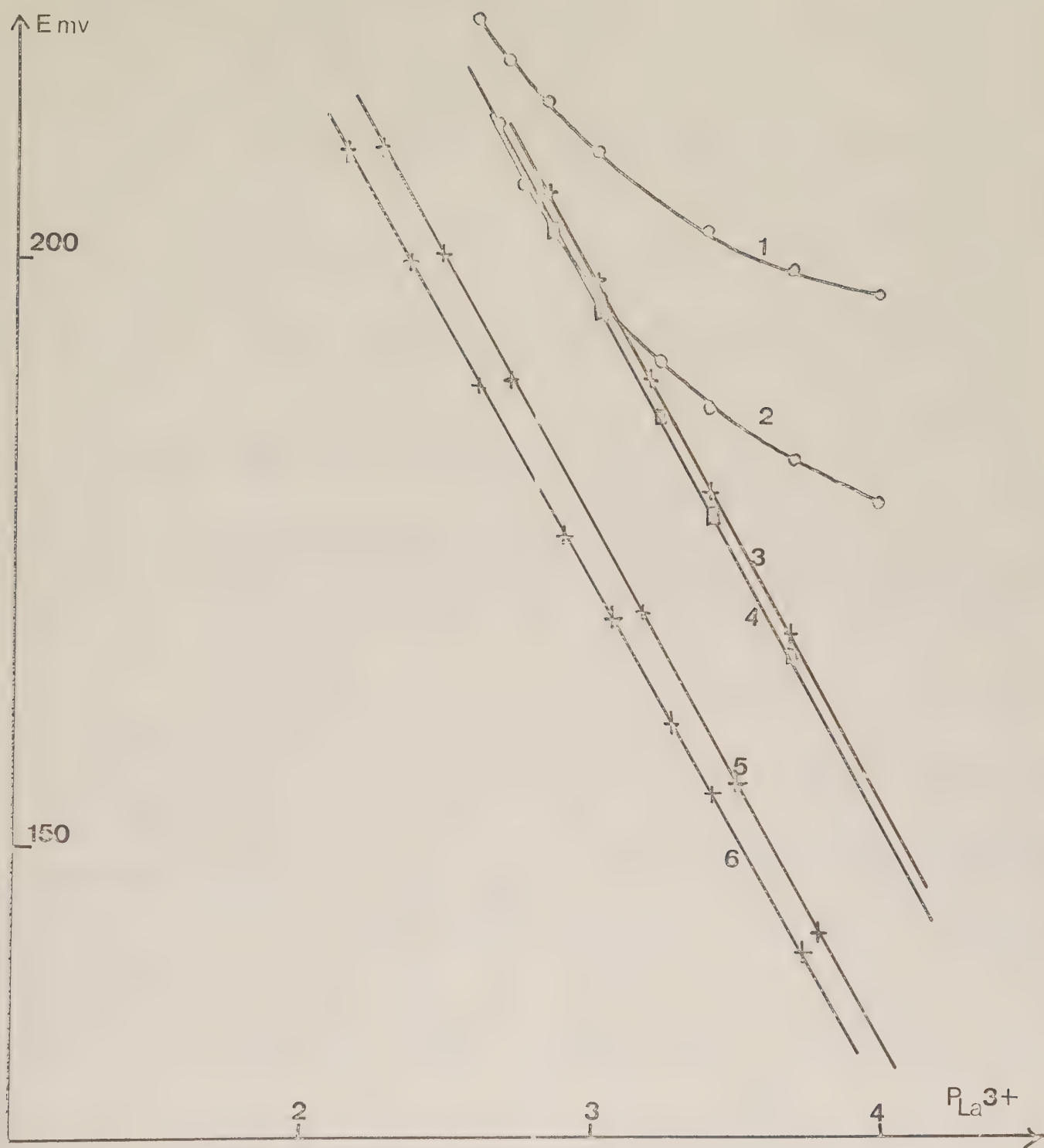


FIGURE 13 - Réponse de l'électrode à membrane LaF_3 aux lanthanides.

(1)- Dy^{3+} pH=2,40 $F^- = 10^{-5}$; (2)- Ho^{3+} pH=2,80 $F^- = 10^{-5}$

(3)- Dy^{3+} pH=4,60 $F^- = 10^{-5}$; (4)- Ho^{3+} pH=5,18 $F^- = 10^{-5}$

(5)- Eu^{3+} pH=4,90 + EuF_3 (précipité) ; (6)- Ho^{3+} pH=4,70 + EuF_3 (précipité).

différentes électrodes utilisées (en milieu aqueux, électrolyte : NH_4NO_3) est donnée dans le tableau suivant.

Electrode	ΔE en mV	$\frac{\Delta C}{C}$ en %
Aux ions Cu^{2+} (membrane à échangeurs d'ions liquides	1,5 mV	12%
à membrane solide		
Cd^{2+}	0,5 mV	4%
Cl^-	0,5 mV	2%
Cu^{2+}	1 mV	8%

REMARQUE

En milieu eau -HMPT jusqu'à 70% la précision est du même ordre qu'en milieu aqueux pour les électrodes aux ions Cd^{2+} et Cl^- .

Des précisions supérieures peuvent, bien entendu, être obtenues par exemple en utilisant l'électrode comme indicateur de point équivalent dans un dosage.

CONCLUSION

La réalisation de membranes solides présentent certaines difficultés. Le passage d'une électrode à une autre oblige la confection d'une autre membrane avec tout ce qui s'en suit comme problèmes. Par contre le passage d'une électrode à échangeurs d'ions liquides à une autre peut se faire sans changement de membrane, seul l'échangeur d'ions (qui n'est qu'une simple solution) doit être changé. La membrane de carbone présente des qualités intéressantes pour un tel usage.

Néanmoins les électrodes solides présentent généralement des avantages : moins d'interférences du pH et possibilité d'usage en milieu organique. Ces caractéristiques sont particulièrement intéressantes pour nos applications.

CHAPITRE III

ETUDES D'ASSOCIATION EN MILIEU EAU-HMPT

Les méthodes potentiométriques sont des méthodes classiques d'étude d'associations et de détermination des constantes de stabilité des complexes ou des paires d'ions. Les électrodes à hydrogène; métalliques; à amalgames ou de secondes espèces ont été largement utilisées. Les nouvelles électrodes spécifiques ont tout naturellement été employées à de telles études (1,16,22).

Dans notre travail nous avons déterminé les constantes de stabilité des chlorocomplexes du Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} en milieu eau-HMPT.

III. 1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Pour les trois systèmes $\text{M}^{2+} - \text{Cl}^-$ nous avons utilisé l'électrode sensible aux ions Cl^- , de plus pour le système $\text{Cd}^{2+} - \text{Cl}^-$ nous avons eu recours à l'électrode sensible aux Cd^{2+} .

Ces électrodes, la cellule de mesure, ainsi que le millivoltmètre ont été précédemment décrits.

Le solvant (hexaméthylphosphorotriamide) a été purifié et contrôlé selon la méthode décrite au chapitre V.

Les % en HMPT sont des % en volume. Dans le tableau suivant nous donnons les coorespondances % en volume, % en mole.

% en volume	% en mole
10%	1,13%
20%	2,52%
50%	9,4 %
70%	14,7 %

Le titre des solutions de chlorure a été déterminé par pesée, celui des solutions de cations par dosage à l'EDTA. Le pH des solutions était amené à 4 par l'acide nitrique, ou perchlorique, selon l'électrolyte supposé utilisé. L'électrode de référence était une électrode au calomel saturée dans l'eau, munie d'une allonge remplie d'une solution identique (% en HMPT et électrolyte support) à la solution de mesure.

Nous avons suivi le potentiel de l'électrode aux ions Cl^- quand on ajoutait à une solution d'ions Cl^- (NH_4Cl) une solution de cation métallique de même force ionique. L'activité des ions chlorures (donc la concentration en chlorure

non complexe puisque l'on travaille à force ionique constante) peut être ainsi déterminée pour chaque quantité de cation ajoutée à partir de l'équation de Nernst. Pour chaque mesure on laisse le potentiel s'équilibrer (environ 15 minutes) les solutions sont agitées avec un agitateur magnétique.

Si E_0 est le potentiel de l'électrode pour la concentration initiale en Cl^- (avant d'ajouter le cation métallique) E_V le potentiel de l'électrode pour le volume V ajouté :

$$E_0 = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln (\text{Cl}^-)_0 \cdot \gamma$$

$$E_V = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln (\text{Cl}^-)_V \cdot \gamma$$

d'où
$$(\text{Cl}^-)_V = (\text{Cl}^-)_0 \exp \frac{(E_0 - E_V)F}{2,3 RT}$$

$(\text{Cl}^-)_V$ peut être calculé soit directement, soit graphiquement à partir de la droite d'étalonnage (sur papier semi-logarithmique) $E = E^\circ - \frac{2,3 RT}{F} \log (\text{Cl}^-)$ qui passe par le point E_0 , $\log (\text{Cl}^-)_0$.

Lorsque l'on utilise l'électrode aux ions Cd^{2+} les rôles du Cd^{2+} et des Cl^- sont inversés, nous obtenons $(\text{Cd}^{2+})_V$ à l'aide de relation du même type.

III. 2 - PRINCIPE DU CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITE , ELECTRODE AUX IONS Cl^- .

Le nombre de formation
$$\bar{n} = \frac{(\text{Cl}^-)_t - (\text{Cl}^-)_V}{(\text{M}^{n+})_t}$$

où $(\text{Cl}^-)_V$ est la concentration en chlorure non complexé, $(\text{Cl}^-)_t$ est la concentration totale en chlorure (chlorure libre et chlorure non complexé).

$$(\text{Cl}^-)_t = (\text{Cl}^-)_0 \left(\frac{V_0 + V}{V} \right)$$

V_0 est le volume initial de la solution de chlorure,

V est le volume de la solution de cation rajouté,

$(\text{M}^{n+})_t$ est la concentration totale en cation métallique.

$\bar{n}$ peut donc être déterminé expérimentalement.

D'autre part :

$$(\text{Cl}^-)_t = (\text{Cl}^-)_V + \sum_1^n n (\text{M Cl}_n)$$

Si β_n est la constante de formation du complexe MCl_n

$$\beta_n = \frac{(\text{M Cl}_n)}{(\text{M})_V (\text{Cl})_V^n}$$

$$(\text{Cl}^-)_t - (\text{Cl}^-)_V = (\text{M})_V \left(\sum_1^n n \beta_n (\text{Cl}^-)_V^n \right)$$

et

$$(\text{M}^{n+})_t = (\text{M}^{n+})_V + \sum_1^n (\text{MCl}_n) = (\text{M}^{n+})_V \left(1 + \sum_1^n \beta_n (\text{Cl}^-)_V^n \right)$$

d'où :

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^n n \beta_n (\text{Cl}^-)_V^n}{1 + \sum_1^n \beta_n (\text{Cl}^-)_V^n}$$

$\bar{n} = \sum (n - \bar{n}) \beta_n (\text{Cl}^-)_V^n$ d'où en résolvant n équations de ce genre on obtient les valeurs de β_n .

La courbe de formation $\bar{n} = f(\text{P Cl}^-)$ permet de déterminer le complexe d'ordre maximal d'après les valeurs maximales atteintes par $\bar{n}$.

- *Electrodes sensibles aux ions Cd^{2+} .* -

On a :

$$(\text{Cd}^{2+})_t = (\text{Cd}^{2+})_V + \sum (\text{Cd Cl}_n) = (\text{Cd}^{2+})_V + \sum \beta_n (\text{Cl}^-)_V^n (\text{Cd}^{2+})_V$$

$$\frac{(\text{Cd}^{2+})_t}{(\text{Cd}^{2+})_V} = 1 + \sum_1^n \beta_n (\text{Cl}^-)_V^n$$

d'où en résolvant n équations de ce genre on obtient les valeurs de β_n .

III. 3 - CHLOROCOMPLEXES DU Cd^{2+} EN MILIEU EAU-HMPT.

Si d'assez nombreuses études des constantes de stabilité des chlorocomplexes du cadmium en milieu aqueux ont été entreprises depuis les travaux de LEDEN en 1941 (23) les déterminations en milieu mixte sont rares (eau-alcool). Aucune étude n'a été faite en milieu eau-HMPT. Cependant de telles études présentent un intérêt théorique comme l'influence de la solvation du cation ou de la constante diélectrique du milieu sur les complexes mais aussi un intérêt pratique, par exemple dans la séparation de cations métalliques sur résine échangeuse d'ions en milieu mixte, séparation qui nous intéresse particulièrement (10,11).

Nous avons déterminé les constantes de stabilité des chlorocomplexes du Cd^{2+} en milieu H_2O , HMPT 20%, 50%, 70% au dessus de ces pourcentages en HMPT la réponse des électrodes sensibles aux ions chlorures et cadmium n'est plus satisfaisante pour de telles mesures. L'électrolyte support était NH_4NO_3 , la force ionique des solutions était de 2 (sauf pour 70% où elle était de 1, la solubilité de NH_4NO_3 étant alors insuffisante). Pour les mesures faites avec l'électrode aux ions Cl^- les résultats sont présentés sous la forme des courbes de formation $\bar{n} = f(\text{P Cl}^-)$ (figure 14). Pour chaque courbe, deux séries de mesure ont été effectuées. Les écarts entre les valeurs de $\bar{n}$ étant inférieures à 5%.

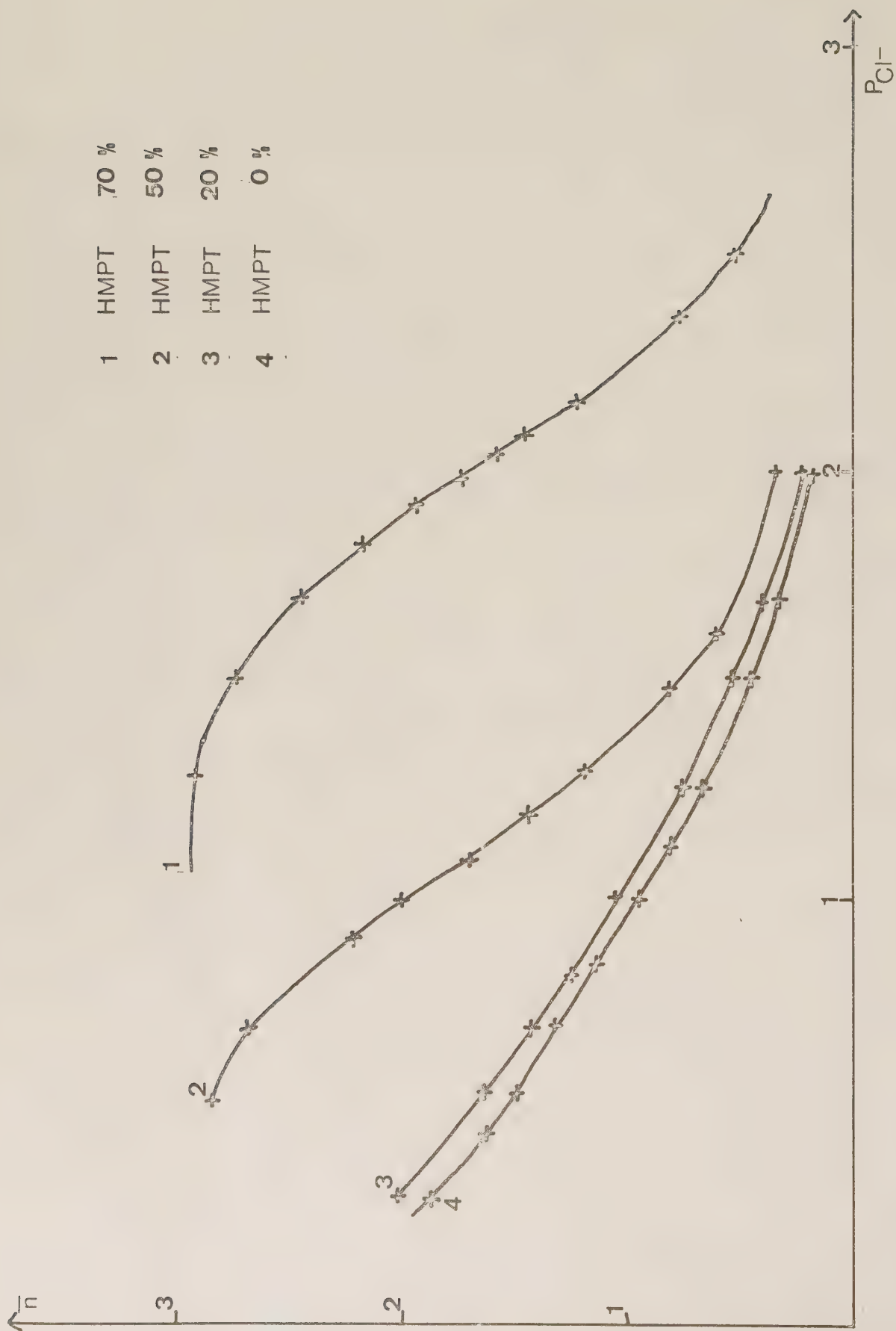


FIGURE 14 - Courbe de formation des chlorocomplexes du Cd^{2+} en milieu eau-HMPT.

(1) - HMPT 70% ; (2) - HMPT 50% ; (3) - HMPT 20% ; (4) - HMPT 0%

Ces courbes montrent que dans la zone étudiée il se forme les trois premiers complexes CdCl^+ , CdCl_2 , CdCl_3^- (valeur maximale de $\bar{n} < 3$).

Les calculs donnent les valeurs des constantes suivantes :

H_2O	HMPT 20 %	HMPT 50 %	HMPT 70%
$\beta_1 = 20$	25	$\beta_1 = 38$	$\beta_1 = 36$
$\beta_2 = 68$	95	$\beta_2 = 170$	$\beta_2 = 5000$
$\beta_3 = 60$	116	$\beta_3 = 5800$	$\beta_3 = 1,8 \cdot 10^6$

Pour les mesures faites avec l'électrode sensible aux ions Cd^{2+} , mesures faites pour des pourcentages d'HMPT de 50 et 70% les résultats expérimentaux sont donnés dans les tableaux n° 4 et 5. Les concentrations en chlorure étant nettement supérieures aux concentrations en cadmium complexé, $(\text{Cl}^-)_V$ est égale à la concentration totale en chlorure.

Les calculs donnent les valeurs des constantes suivantes :

HMPT 50 %	HMPT 70 %
$\beta_1 = 40$	$\beta_1 = 42$
$\beta_2 = 180$	$\beta_2 = 5,8 \cdot 10^3$
$\beta_3 = 6000$	$\beta_3 = 1,3 \cdot 10^6$

TABLEAU N° 4 - Chlorocomplexes du Cd^{2+} en milieu eau HMPT 50% (Résultats expérimentaux.)

$(\text{Cd}^{2+})_t$	$(\text{Cd}^{2+})_V$	$E_{\text{Cd}^{2+}}$ en mV	$(\text{Cl}^-)_t$	$\frac{(\text{Cd}^{2+})_t}{(\text{Cd}^{2+})_V}$
$8,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$8,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	180,0	0	1,00
$7,62 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	-188,1	$2,34 \cdot 10^{-2}$	1,82
$7,27 \cdot 10^{-4}$	$2,55 \cdot 10^{-4}$	-194,3	$4,55 \cdot 10^{-2}$	2,86
$6,96 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	-200,3	$6,52 \cdot 10^{-2}$	4,50
$6,66 \cdot 10^{-4}$	$0,99 \cdot 10^{-4}$	-205,9	$8,34 \cdot 10^{-2}$	6,74
$6,40 \cdot 10^{-4}$	$0,651 \cdot 10^{-4}$	-211,1	0,100	9,85
$6,16 \cdot 10^{-4}$	$0,465 \cdot 10^{-4}$	-215,3	0,115	13,3
$5,93 \cdot 10^{-4}$	$0,350 \cdot 10^{-4}$	-218,9	0,129	16,9
$5,71 \cdot 10^{-4}$	$0,261 \cdot 10^{-4}$	-222,3	0,143	22,0
$5,52 \cdot 10^{-4}$	$0,205 \cdot 10^{-4}$	-225,7	0,155	26,9
$5,34 \cdot 10^{-4}$	$0,148 \cdot 10^{-4}$	-229,5	0,166	36
$5,00 \cdot 10^{-4}$	$0,092 \cdot 10^{-4}$	-235,5	0,188	54,4
$4,72 \cdot 10^{-4}$	$0,069 \cdot 10^{-4}$	-239,0	0,206	68,4
$4,21 \cdot 10^{-4}$	$0,0385 \cdot 10^{-4}$	-246,3	0,237	109

TABLEAU N° 5 Chlorocomplexes du Cd^{2+} en milieu eau-HMPT 70% (résultats expérimentaux)

$(\text{Cd}^{2+})_t$	$(\text{Cd}^{2+})_V$	$E_{\text{Cd}^{2+}}$ en mV	$(\text{Cl}^-)_t$	$\frac{(\text{Cd}^{2+})_t}{(\text{Cd}^{2+})_V}$
$3,33 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$	210,1	0	1
$3,22 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$	-220,9	$6,45 \cdot 10^{-3}$	2,26
$3,12 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	-229,9	$1,25 \cdot 10^{-2}$	4,59
$3,03 \cdot 10^{-4}$	$3,30 \cdot 10^{-5}$	238,9	$1,82 \cdot 10^{-2}$	9,17
$2,94 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-5}$	-248,3	$2,36 \cdot 10^{-2}$	18,4
$2,86 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	254,9	$2,86 \cdot 10^{-2}$	30,4
$2,78 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	-261,1	$3,33 \cdot 10^{-2}$	48,7
$2,70 \cdot 10^{-4}$	$3,75 \cdot 10^{-6}$	-266,3	$3,78 \cdot 10^{-2}$	72,2
$2,63 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-6}$	-270,5	$4,22 \cdot 10^{-2}$	95,7
$2,49 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$	-277,5	$5,00 \cdot 10^{-2}$	160,5
$2,38 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	282,5	$5,72 \cdot 10^{-2}$	224,1
$2,27 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	-286,5	$6,36 \cdot 10^{-2}$	303
$2,17 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	-290,7	$6,95 \cdot 10^{-2}$	395

III. 3 a - Discussion des résultats.

Les valeurs trouvées pour les constantes dans l'eau sont légèrement plus faibles que celles trouvées par VANDERZEE (24) à force ionique 2 en milieu perchlorate de sodium avec une électrode à amalgame de cadmium comme électrode indicatrice.

$$\beta_1 = 26 \quad , \quad \beta_2 = 86 \quad , \quad \beta_3 = 61$$

Cet écart peut être attribué à l'influence du milieu et aussi à une légère complexation des ions Cd^{2+} par des ions nitrates, complexation signalée par les auteurs précédemment cités (24).

En effet si les ions nitrates complexent Cd^{2+} on a :

$$(\text{Cd}^{2+})_t = (\text{Cd}^{2+})_V + \sum_1^n (\text{CdCl})_n + \sum_1^n (\text{CdNO}_3)_n$$

$$(\text{Cd}^{2+})_t = (\text{Cd}^{2+})_V \left(1 + \sum_1^n \beta_n (\text{Cl}^-)_V^n + \sum_1^n \beta'_n (\text{NO}_3^-)_V^n \right)$$

où β' est la constante de formation du complexe $\text{Cd}(\text{NO}_3^-)_n$

$$\text{d'où : } \bar{n} = \frac{\sum_1^n (n - \bar{n}) \beta_n (\text{Cl}^-)_V^n}{1 + \sum_1^n \beta'_n (\text{NO}_3^-)_V^n}$$

En résolvant n équations de ce genre on ne calcule pas β_n mais

$$\frac{\beta_n}{1 + \sum \beta'_n (\text{NO}_3^-)_V^n}$$

qui est la constante conditionnelle de formation des chlorocomplexes en milieu nitrate donc la valeur déterminée expérimentalement est inférieure à la valeur réelle si les ions nitrates complexent le cation métallique.

D'autre part pour les mesures faites avec l'électrode aux ions Cd^{2+}

$$\frac{(\text{Cd}^{2+})_t}{(\text{Cd}^{2+})_V} = 1 + \sum_1^n \beta_n (\text{Cl}^-)_V^n + \sum_1^n \beta'_n (\text{NO}_3^-)_V^n$$

les valeurs de β_n s'obtiennent en résolvant le système :

$$\frac{(\text{Cd}^{2+})_t}{(\text{Cd}^{2+})_V} - \sum_1^n \beta'_n (\text{NO}_3^-)_V^n = 1 + \sum_1^n \beta_n (\text{Cl}^-)_V^n$$

ce qui montre que les valeurs que nous avons déterminées sont supérieures aux valeurs réelles.

Or les valeurs déterminées sont du même ordre ce qui veut dire que les ions nitrates complexent très peu le cadmium en milieu eau-HMPT jusqu'à 70% en HMPT. Une détermination directe de l'influence des nitrates sur le cadmium en milieu perchlorate de sodium ($\mu = 2$; HMPT 50%) avec l'électrode aux ions cadmium comme électrode indicatrice confirme ce fait.

Cependant en milieu perchlorate de sodium (force ionique = 2), HMPT 50 % (tableau n° 6), on obtient comme valeurs des constantes de stabilité :

$$\beta_1 = 30 \quad , \quad \beta_2 = 100 \quad , \quad \beta_3 = 2500$$

TABEAU N° 6 - Chlorocomplexes du Cd^{2+} en milieu perchlorate de sodium HMPT 50% (Résultats expérimentaux).

$(\text{Cd}^{2+})_t$	$(\text{Cd}^{2+})_V$	$E_{\text{Cd}^{2+}}$ en mV	$(\text{Cl}^-)_t$	$\frac{(\text{Cd}^{2+})_t}{(\text{Cd}^{2+})_V}$
8,00 10^{-4}	8,00 10^{-4}	-175,1	0	1
7,69 10^{-4}	5,85 10^{-4}	-179,1	1,92 10^{-2}	1,31
7,41	3,81	-184,7	3,71 10^{-2}	1,96
6,9	1,95	-193,3	6,90 10^{-2}	3,54
6,66	1,42	-197,3	8,35	4,7
6,45	1,11	-200,7	9,70	5,85
6,24	8,0 10^{-5}	-204,1	1,09 10^{-1}	7,8
5,72	4,25	-212,1	1,43	13,4
5,56	3,6	-214,5	1,53	15,6
5,41	3,1	-216,7	1,62	17,4
5,14	2,25	-220,7	1,80	22,9
4,89	1,70	-224,3	1,95	28,7
4,64	1,35	-227,3	2,10	34,3
4,44	1,07	-230,1	2,22	41,8

L'écart entre les constantes en milieu perchlorate et nitrate n'est pas surprenant et peut s'interpréter comme la variation des coefficients d'activité d'un milieu à un autre car on sait qu'en milieu aqueux à partir d'une force ionique supérieure à 0,1 les coefficients d'activité varient considérablement avec la composition ionique de la solution (25).

on a :

$$\beta_n = \frac{(\text{CdCl}_n)}{(\text{Cd}^{2+})(\text{Cl}^-)^n} = \frac{a_{\text{CdCl}_n} \cdot \gamma_{\text{Cd}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^n}{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^n \gamma_{\text{CdCl}_n}}$$

$$\beta_n = \beta_n^\circ \frac{\gamma_{\text{Cd}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^n}{\gamma_{\text{CdCl}_n}}$$

La vraie constante thermodynamique est β_n° , β_n variant avec la force ionique et la nature du milieu.

Seule une étude à force ionique variable et une extrapolation des constantes à force ionique nulle permettrait de comparer ces constantes.

Néanmoins, nos résultats permettent de penser que l'influence des nitrates est négligeable et de donner des valeurs des constantes pour une force ionique donnée.

Nous n'avons déterminé que les trois premières constantes car la formation du quatrième complexe CdCl_4^{2-} (si elle a lieu) se produit pour des concentrations en chlorure trop élevées qui ne peuvent être atteintes pour deux raisons complémentaires :

La concentration en électrolyte support doit être nettement supérieure à la concentration en chlorure de manière à ce que la formation du complexe n'implique pas un changement de la force ionique ou de la composition du milieu trop important et d'autre part la solubilité des sels est limitée en milieu eau-HMPT.

Une valeur moyenne et la précision des constantes peuvent être données à partir de leurs valeurs calculées par les deux modes de détermination (électrode aux ions Cl^- et électrode aux ions Cd^{2+}), en milieu NH_4NO_3 .

HMPT 50 %	HMPT 70 %
40 ± 2	40 ± 3
175 ± 5	5400 ± 400
5900 ± 100	$1,5 \cdot 10^6 \pm 0,3 \cdot 10^6$

Comparaison des courbes de formation des chlorocomplexes du Zn^{2+} , du Co^{2+} et du Cd^{2+} en milieu eau-HMPT 50% -

L'électrode indicatrice était l'électrode aux ions Cl^- , l'électrolyte support NH_4NO_3 , la force ionique étant égale à 2. Les résultats sont donnés sous la forme des courbes de formation (Figure 15).

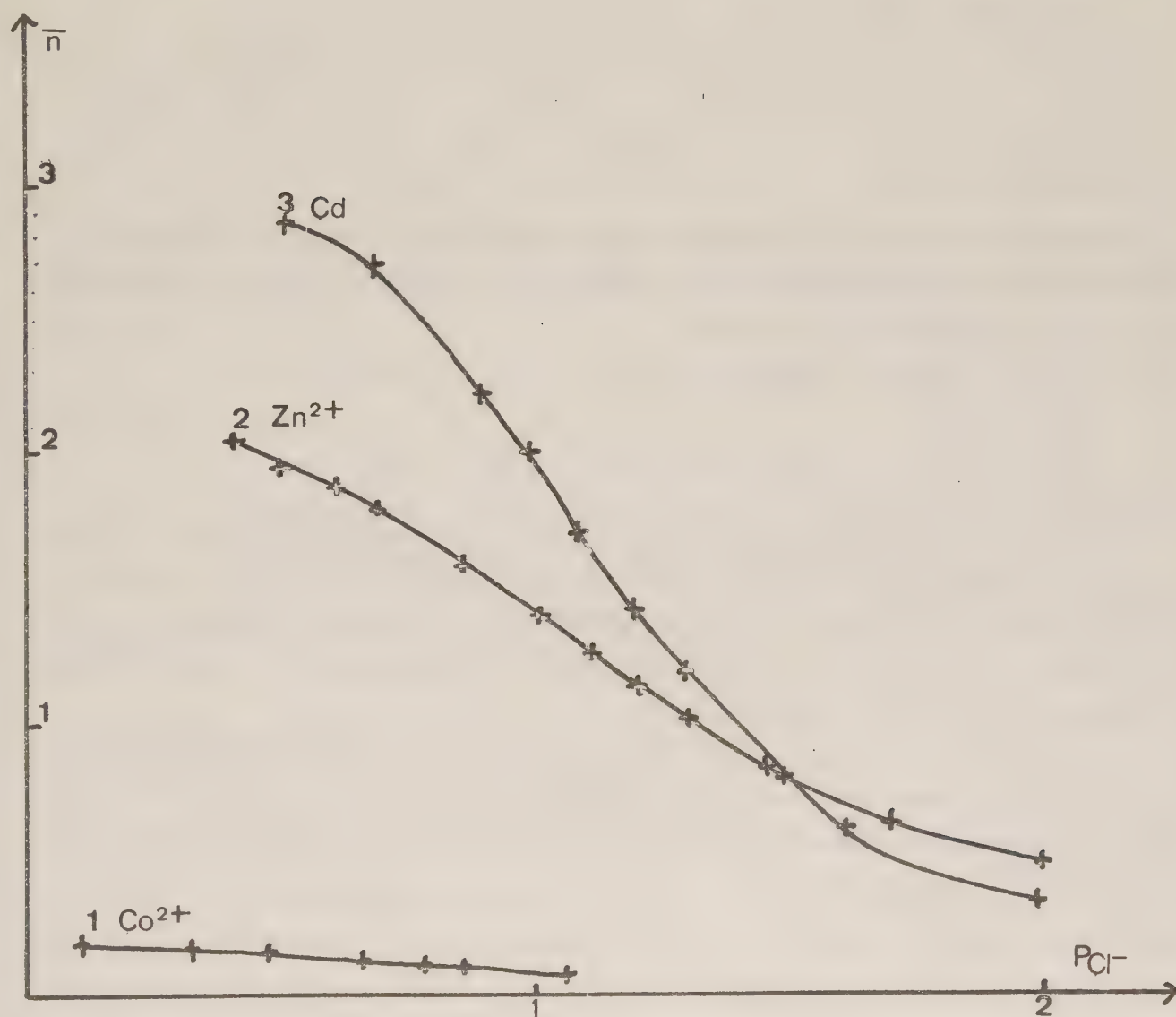


FIGURE 15. - Comparaison des courbes de formation du Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} en milieu eau-HMPT 50%.

(1) - Co^{2+} ; (2) - Zn^{2+} ; (3) - Cd^{2+}

Les constantes de stabilité ont été calculées pour le Zn^{2+} la complexation étant trop faible dans le cas du Co^{2+} pour déterminer les complexes formés.

Les valeurs des constantes de formation du Zn^{2+} en milieu eau-HMPT 50% sont :

$$\beta_1 = 85 \quad , \quad \beta_2 = 320 \quad , \quad \beta_3 = 800$$

et les valeurs dans l'eau :

$$\beta_1 = 0,63 \quad , \quad \beta_2 = 0,25 \quad , \quad \beta_3 = 1,41$$

- Conclusion -

Cette étude montre que la valeur des constantes de formation augmente nettement avec le pourcentage en HMPT, augmentation prévisible par la détermination de la constante diélectrique du milieu.

% HMPT	:	0	:	20%	:	50%	:	70%
ea (II)	:	79	:	72	:	58,1	:	47,2

Le cadmium et le zinc sont complexés par les chlorures alors que le cobalt ne l'est pratiquement pas. Ces différences de complexation permettent de séparer le Cd^{2+} et le Zn^{2+} de la plupart des autres cations sur résine échangeuse d'ions en milieu eau-HMPT-chlorure ce qu'avait montré COIC (10). Le Cd^{2+} et le Zn^{2+} pouvant également être séparés entre eux.

Les électrodes spécifiques à membrane solide se sont avérées des détecteurs intéressants pour les études d'association en milieu mixte. Il est bon de remarquer également que les résultats obtenus avec les électrodes sensibles aux ions Cd^{2+} et Cl^- sont cohérents.

CHAPITRE IV

POLAROGRAPHIE

La polarographie est une méthode électrochimique d'analyse dans laquelle la substance est réduite dans le cas le plus général à l'électrode à gouttes de mercure dont les avantages : surface de l'électrode continuellement renouvelée (évitant ainsi la contamination) et conditions de reproductibilité, ont fait le succès. Depuis l'introduction de la polarographie par HEYROWSKY de nombreux auteurs ont essayé d'améliorer la méthode, notamment la sensibilité et la sélectivité. De nos jours différentes méthodes ont été mises au point.

L'appareillage que nous avons utilisé permet de mettre en oeuvre les méthodes suivantes :

- polarographie classique (d.c. polarography),
- polarographie à tension alternative surimposée (d.c. polarography),
- polarographie à impulsion (pulse polarography).

Dans ce chapitre nous présentons d'abord l'appareillage utilisé, puis les principes de base des différentes techniques.

IV. 1 - APPAREILLAGE.

Nous avons utilisé le polarographe à trois électrodes TACUSSEL type PRG₃. Cet appareil se compose d'un potentiostat à réponse rapide type PRT 30-01.

- d'une unité d'adaptation type UAP₃ pour la polarographie à tension alternative surimposée, cet étage est équipé d'un détecteur de phase qui permet de séparer le courant capacitif du courant faradaique.

- d'une unité d'adaptation type UAP₄ pour la polarographie à impulsion.

Ces deux unités permettent aussi la polarographie classique.

- d'un enregistreur type EPL₂.

Le stand de mesure est équipé d'un marteau MPO qui permet de régler la chute de gouttes à la fréquence désirée. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé en KCl, la contre électrode, une électrode de platine. Les capillaires utilisés étaient du type CMT 5/24, diamètre intérieur 20 μ m longueur 50 mm.

où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction de réduction,
 m est la masse de la goutte de mercure en mg.s^{-1} ,
 t est le temps de chute de la goutte en seconde,
 D est la constante de diffusion de l'espèce électroactive en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$,
 C est la concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution en mM.l^{-1} .

Dans la détection en continu, on suivra la concentration de l'espèce électroactive dans le temps. En choisissant un potentiel de travail suffisamment négatif de manière à être placé sur la vague de diffusion, le courant variera linéairement avec la concentration : $i_d = kC$.

La polarographie classique est limitée vers les grandes sensibilités par l'existence d'un courant résiduel (courant capacitif), les concentrations minimales détectables étant de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} M , de plus pour que deux vagues soient discernables, il faut que la différence des $E_{1/2}$ soient de l'ordre de 150 mV.

IV. 2 b - Polarographie à tension alternative surimposée.

A une tension qui varie lentement et linéairement avec le temps on surimpose une tension sinusoïdale de faible amplitude 5 à 50 mV et de fréquence faible (1 à 250 Hz).

Le courant d'électrolyse est formé de deux composantes, une composante continue et une composante alternative qui est la seule mesurée.

Le polarogramme ($i_N = f(E)$) se présente sous la forme d'un pic (figure 17 B). Le courant est maximal pour une valeur de $E_{\text{max.}} = E_{1/2}$ et est égal (dans le cas d'un système réversible) à :

$$I_{\text{max}} = k \frac{n^2 F^2}{2RT} \cdot D^{1/2} \cdot S \cdot f^{1/2} \cdot \Delta E \cdot C$$

où S est la surface de l'électrode.

f et ΔE la fréquence et l'amplitude du signal alternatif. En détection en continu le potentiel de travail sera pris égal à $E_{\text{max.}}$, dans ces conditions le courant est proportionnel à la concentration en substance électroactive.

Par rapport à la polarographie classique, la sensibilité est améliorée quand l'appareil est équipé d'un sélecteur de phase qui permet d'éliminer le courant capacitif, car il existe un déphasage entre le courant capacitif et le courant faradaique. Des sensibilités de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-7} M peuvent alors être atteintes; le pouvoir de résolution est alors de 50 mV.

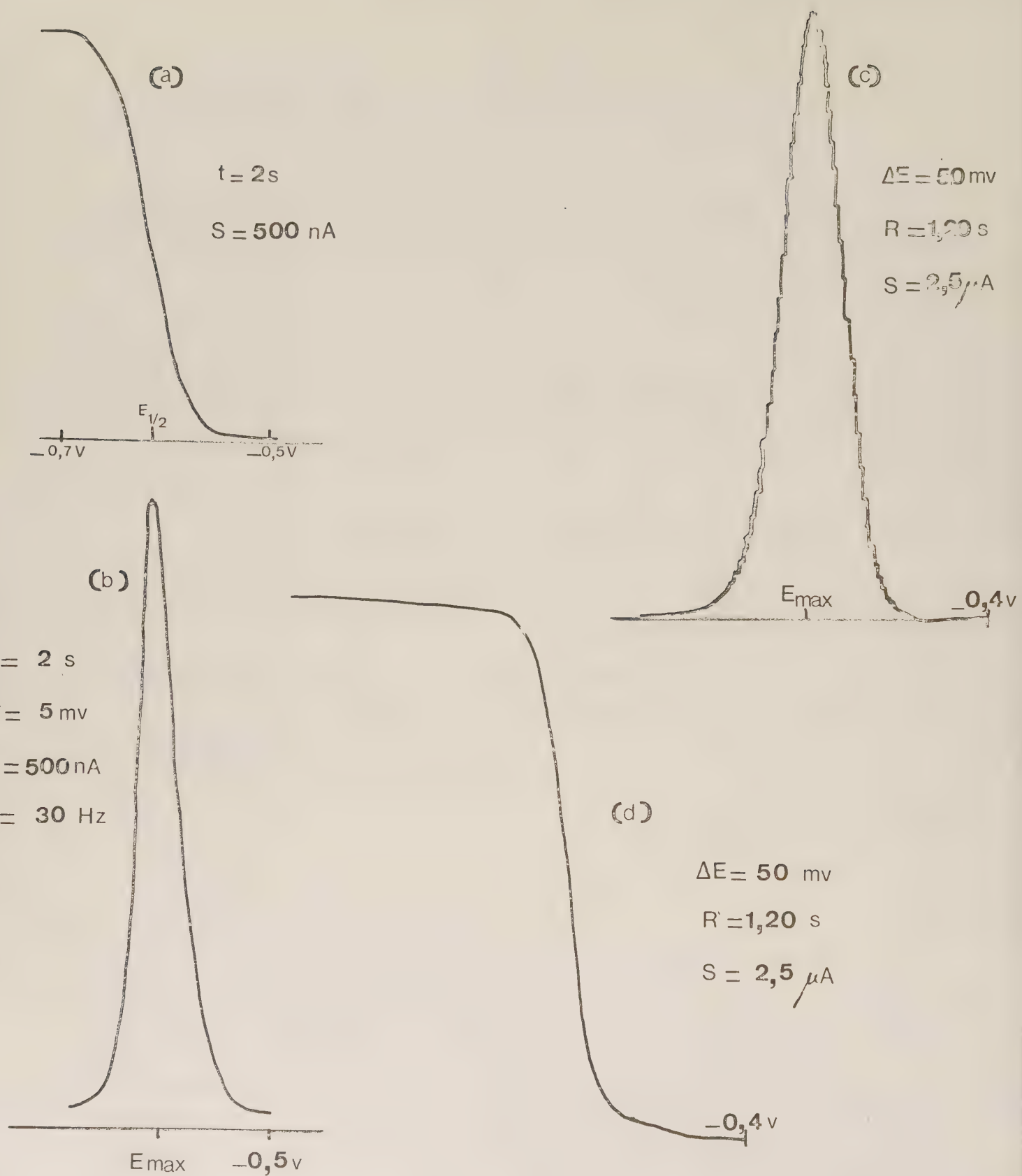


FIGURE 17 - Allure des polarogrammes dans les différentes techniques.

- (A) polarographie classique ; (B) polarographie à tension alternative surimposée.
 (C) polarographie à impulsions (méthode dérivée). (D) polarographie à impulsions (méthode intégrale).

IV. 2 c - Polarographie à impulsions.

Des impulsions de durée de 30 à 100 ms, et de 5 à 50 mV de hauteur sont superposées à une tension continue qui varie lentement. Une seule impulsion est envoyée pendant la vie de goutte. La composante alternative du courant est mesurée sur la fin de l'impulsion. On élimine ainsi le courant capacitif et le courant de réponse capillaire qui tous deux décroissent plus rapidement que le courant faradaïque pendant la durée d'une impulsion, en mesurant le courant à la fin d'une impulsion on ne mesure pratiquement que le courant faradaïque.

Le courant de réponse capillaire est dû à la présence d'un film de solution à l'extrémité du capillaire, ce courant est très peu reproductible d'une goutte à l'autre.

Les polarogrammes se présentent sous la forme de pics (figure 17 C) pour les systèmes réversibles le maximum du pic se trouve pour une valeur du potentiel $E_{\max} = E_{1/2}$ et la valeur du courant est proportionnelle à la concentration. Il est de la forme :

$$I_{\max} = \frac{n^2 F^2}{4RT} \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \cdot \Delta E \cdot S \cdot C$$

En détection en continu le potentiel de travail sera pris égal à $E_{\max}$.

La sensibilité dans les meilleures conditions est de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-8} M.

Une autre forme de polarographie à impulsion est possible. Des impulsions de hauteur croissante sont surimposées à un courant continu constant. Comme précédemment on ne mesure que la composante alternative du courant sur la fin de l'impulsion ce qui permet d'éliminer le courant capacitif, cependant à cause de la hauteur des impulsions le courant de réponse capillaire n'est plus éliminé.

Le polarogramme se présente sous la forme d'une vague (figure 17 D). La limite de détection étant de l'ordre de 10^{-7} M.

Cette forme de polarographie est appelée polarographie à impulsions normale, la précédente est appelée polarographie à impulsions dérivée.



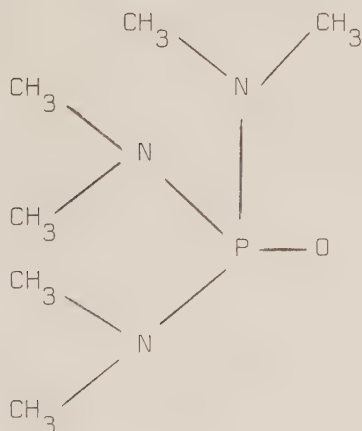
CHAPITRE V

ETUDE POLAROGRAPHIQUE EN MILIEU EAU - HMPT

Ce chapitre était une étude préalable à une détection polarographique en continu en milieu eau-HMPT. Cette étude était nécessaire, l'allure des polarogrammes étant très modifiée, pour déterminer les potentiels de travail et vérifier la linéarité du courant de réduction en fonction de la concentration. L'étude de la détection en continu en milieu eau-HMPT ayant été abandonnée pour des raisons qui seront expliquées plus loin, nous avons cependant cru bon de présenter sommairement quelques uns des résultats obtenus et notamment l'étude de la pureté du solvant par polarographie et l'évolution des polarogrammes en HMPT.

V. 1 LE SOLVANT : L'HEXAMETHYLPHOSPHOROTRIAMIDE (HMPT).

Il a pour formule :



L'HMPT est un composé peu réactif, miscible à l'eau en toute proportion. Il peut former des complexes tétracoordinés $M(HMPT)_4^{2+}$ avec les cations bivalents et hexacoordinés avec des ions trivalents (26).

Dans le tableau suivant nous donnons quelques caractéristiques physiques de ce solvant :

Poids moléculaire	179,2 (27)
Point d'ébullition	233°C sous 760 mm Hg (27)
Viscosité	3,47 centipoises (à 10°C) (27)
Constante diélectrique	30 (27)
Moment dipolaire	5,39 Debyes.

Le solvant utilisé a été fourni par la Société Pierrefitte. Il est d'abord distillé sur sodium (2 g/Kg) sous pression réduite (3 mm Hg) et sous atmosphère d'azote puis redistillé avant emploi dans les mêmes conditions mais sans sodium. Le solvant est conservé sous azote à l'abri de la lumière. La présence du sodium est nécessaire pour éliminer les ions chlorures présents parfois dans le solvant brut jusqu'à des concentrations de 10^{-2} M, après distillation la teneur est inférieure à 10^{-5} M. Les amines sont également éliminées mais partiellement notamment la diméthylamine. Une seconde distillation est nécessaire avant emploi pour éliminer complètement la diméthylamine et également parce que le solvant se dégrade très rapidement, dégradation qui s'accompagne de l'apparition d'une vague de réduction (particulièrement gênante pour les études polarographiques). GAL et YVERNAULT (28) ont fait une étude du contrôle de la dégradation de l'HMPT par polarographie. Cette dégradation est d'autant plus importante que le solvant contient de l' O_2 et est soumis à une lumière intense, la présence de la diméthylamine retarde la dégradation. Ils ont montré que cette vague de réduction avait les caractéristiques d'une vague de diffusion, mais n'ont pas identifié les espèces formées.

En polarographie classique, la vague de réduction très irréversible (électrolyte support $Et_4 N ClO_4$ 0,1 M) a un potentiel de demi vague voisin de -1,55 V (par rapport à une électrode au calomel saturé dans l'HMPT).

L'étude en polarographie à tension alternative surimposée et à impulsion nous montre que la vague de réduction peut se résoudre en trois pics à -1,55 V, -2,0 V et -2,45 V. Les deux premiers pics sont très irréversibles et mal séparés malgré l'écart de potentiel et le troisième pic est très près de la barrière (réduction de l'électrolyte). Il n'est pas étonnant que ces trois vagues soient difficiles à séparer en polarographie classique. (Figures 18 et 19).

La vague d'oxydation du mercure en polarographie à tension alternative surimposée et polarographie à impulsions se résoud également en plusieurs pics, dont deux notamment à -0,2 V et -0,0 V peuvent être attribués respectivement à des complexes du mercure avec les chlorures et la diéthylamine.

V. 2 - ETUDE DES POLAROGRAMMES DE QUELQUES CATIONS EN MILIEU EAU-HMPT.

Nous ne donnerons que les résultats obtenus en polarographie à impulsions en milieu $NaClO_4$ 0,1M qui permettent de mettre le mieux en évidence l'influence de l'HMPT :

- Solvatation des cations,
- Augmentation de l'irréversibilité du processus de réduction.

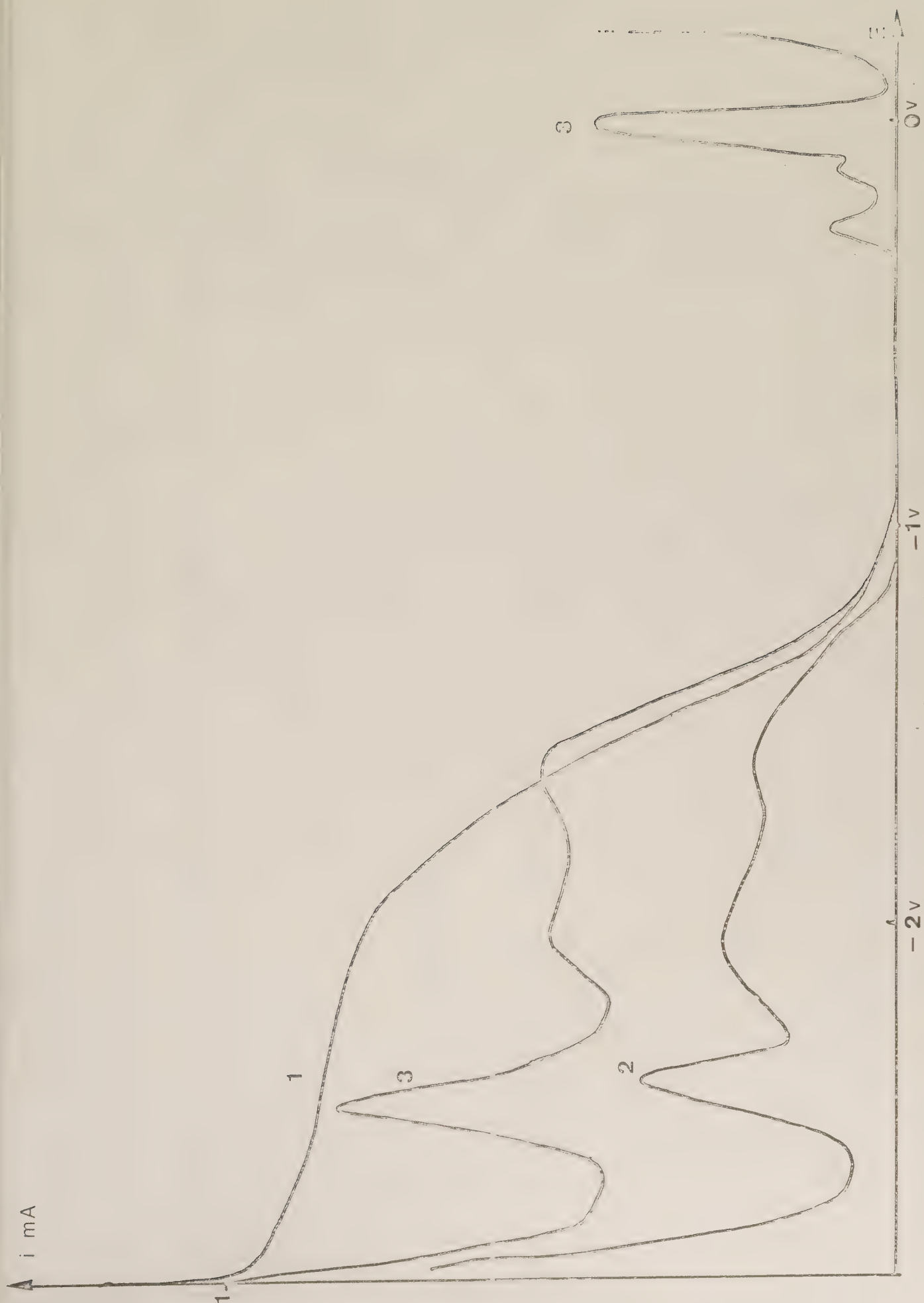


FIGURE 18 - Polarogramme des impuretés de l'HMPT. (1)- Polarographie classique ; (2)- Polarographie à tension alternative surimposée. (3)- Pulse polarographie.

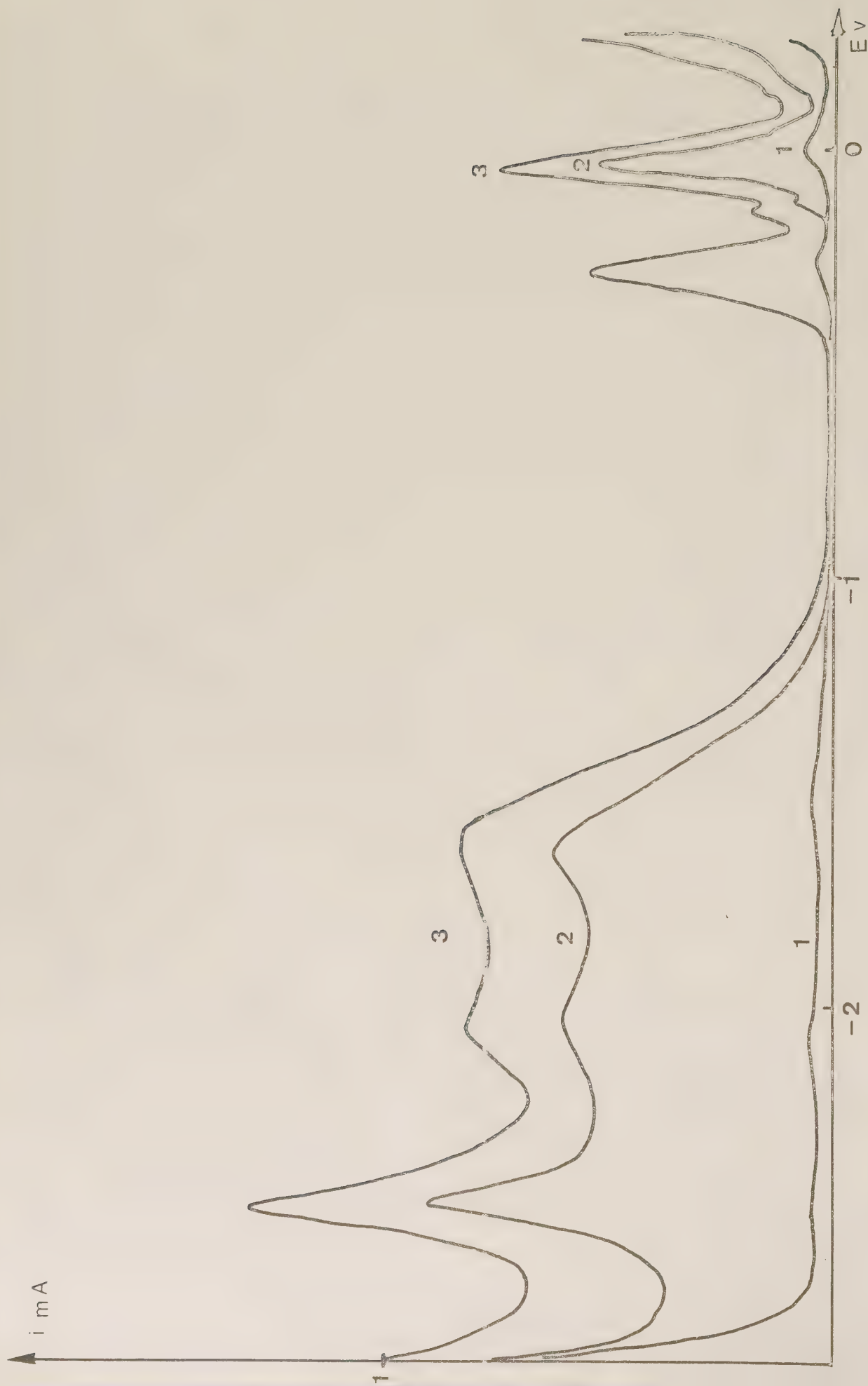


FIGURE 19 - Contrôle de la dégradation du solvant (évolution de la vague de réduction).

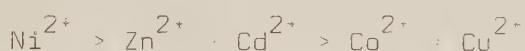
(1)-Solvant fraîchement distillé ; (2) - Solvant 15 jours après distillation ;

(3)-Solvant brut.

Les polarogrammes donnés dans les figures 20 , 21 , 22 , 23 et 24 ont été tracés dans les conditions expérimentales suivantes :

- Polarographie à impulsion 1g/2s
- Amplitude de l'impulsion 50 mV
- Largeur de l'impulsion 80 ms
- Retard : 1,70 s
- Fenêtre d'échantillonnage : 40 à 80 %

Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel saturé dans l'eau, munie d'une allonge contenant une solution identique à la solution de mesure. L'étude des polarogrammes permet de classer les cations suivant l'importance de la solvatation par l'HMPT dans l'ordre :



L'intensité du maximum du pic décroît sensiblement quand on passe d'un pourcentage en HMPT de 0 à 50, l'intensité décroît d'un facteur de 4,5 pour le Cu^{2+} , de 9,2 pour le Co^{2+} , de 18 pour le Zn^{2+} et de 23 pour le Cd^{2+} alors que la décroissance du courant de diffusion en polarographie classique n'est que d'un facteur 3 pour le Cu^{2+} , 2,4 pour le Zn^{2+} , 2,8 pour le Cd^{2+} . On voit donc que l'intensité du courant décroît beaucoup plus vite avec le % en HMPT en polarographie à impulsions qu'en polarographie classique car on sait que dans cette dernière technique la hauteur des vagues de diffusion est la même que le système soit réversible ou non (équation d'ILKOVIC). La diminution du courant est due au changement des constantes de diffusion des espèces formées et des caractéristiques du capillaire avec le solvant, c'est pourquoi les diminutions du courant de diffusion sont du même ordre pour les différents cations car elles dépendent surtout du solvant et d'autre part les valeurs du courant de diffusion sont additives et s'il se forme plusieurs complexes la hauteur totale des vagues correspond à la concentration totale en métal ce qui n'est pas le cas en polarographie à impulsions et aussi en polarographie à tension alternative où les hauteurs des maxima des pics ne sont pas additives et dépendent de la réversibilité du système

Signalons enfin que dans les domaines de concentrations étudiées 10^{-3} à 10^{-5} M nous avons observés une proportionnalité entre le courant de diffusion et la concentration de l'espèce électroactive pour le Cd^{2+} et le Cu^{2+} en milieu HMPT 50%. Avec le Zn^{2+} et le Co^{2+} le courant de diffusion est peu reproductible et ne varie pas linéairement avec la concentration, ceci peut s'expliquer par le fait que la réduction de ces espèces se produit à des potentiels voisins des potentiels de réduction des impuretés du solvant (vague de dégradation).

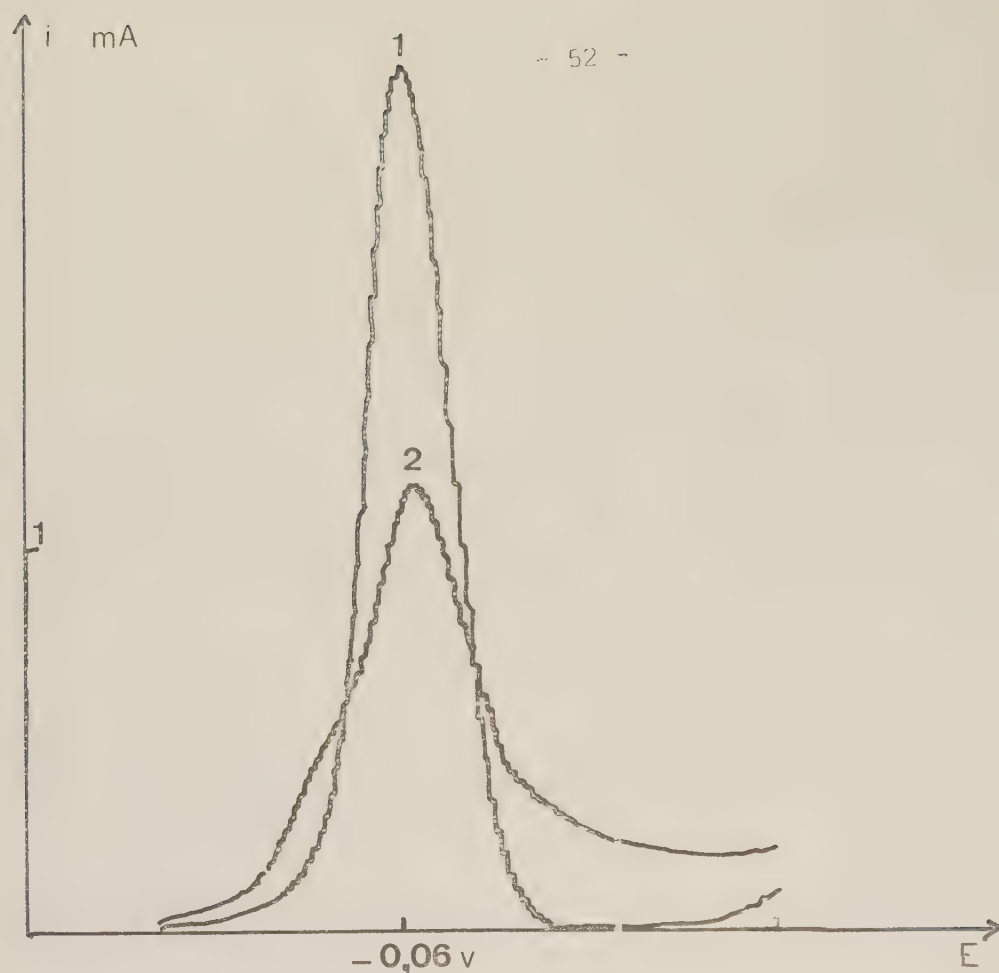


FIGURE 20 - Evolution du polarogramme du Cu^{2+} avec le pourcentage en HMPT.
 (1) H_2O $\text{Cu}^{2+} 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; (2) HMPT 50% $\text{Cu}^{2+} 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

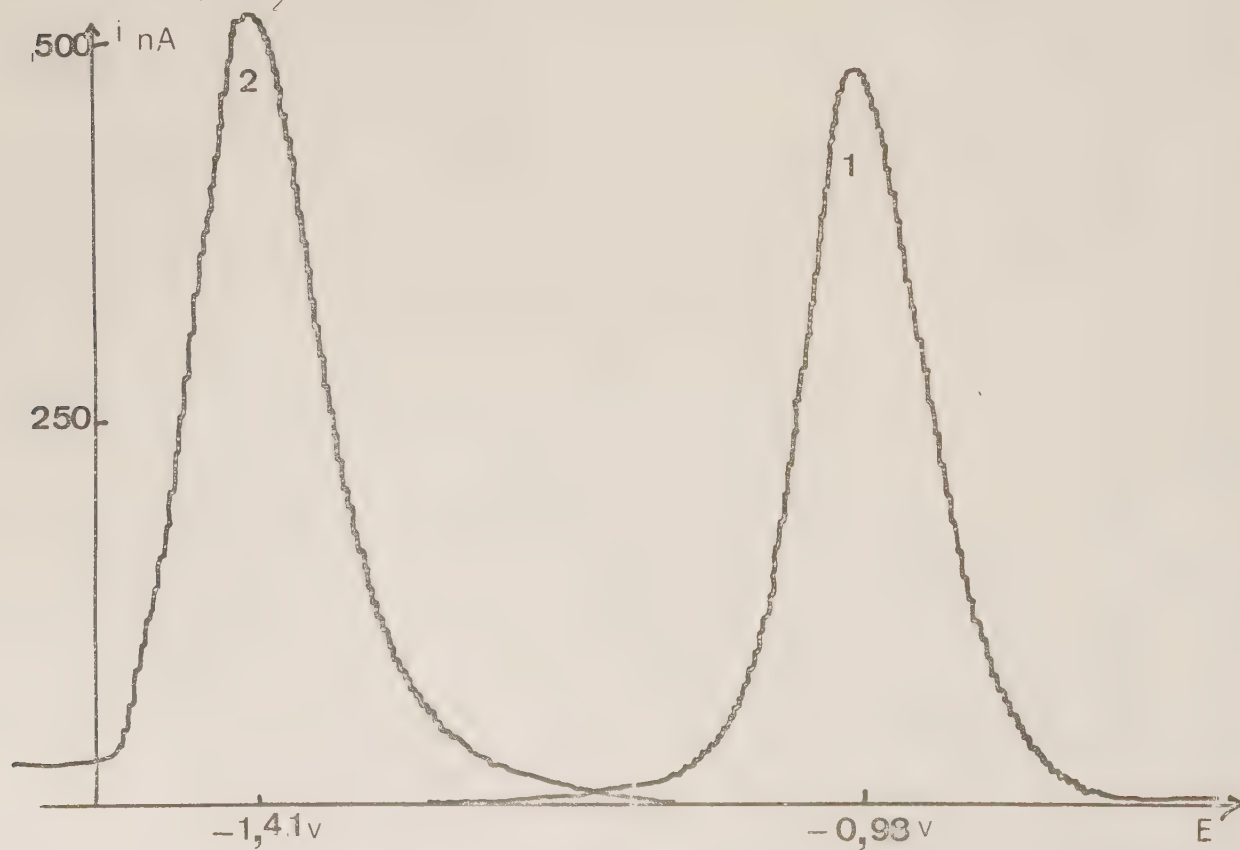
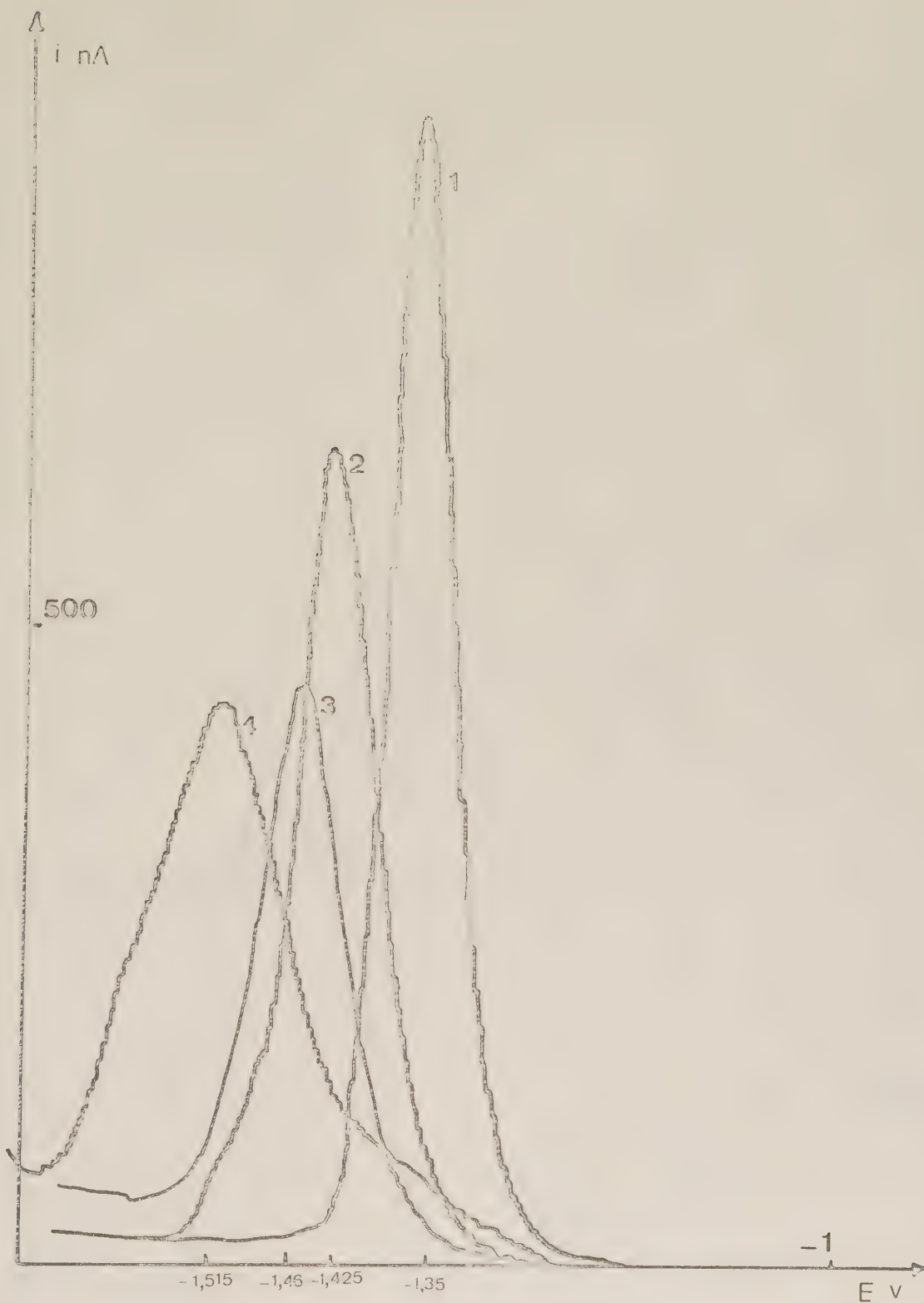


FIGURE 21 - Evolution du polarogramme du Ni^{2+} avec le pourcentage en HMPT.
 (1) H_2O $\text{Ni}^{2+} 10^{-4} \text{ M}$; (2) HMPT 2% $\text{Ni}^{2+} 10^{-4} \text{ M}$.



- (1) H_2O $\text{Co}^{2+} 10^{-4}\text{M}$; (2) HMPT 2% $\text{Co}^{2+} 10^{-4}\text{M}$
 (3) HMPT 10% $\text{Co}^{2+} 10^{-4}\text{M}$; (4) HMPT 50% $\text{Co}^{2+} 4 \cdot 10^{-4}\text{M}$

FIGURE 22 - Evolution du polarogramme du Co^{2+} avec le pourcentage en HMPT.

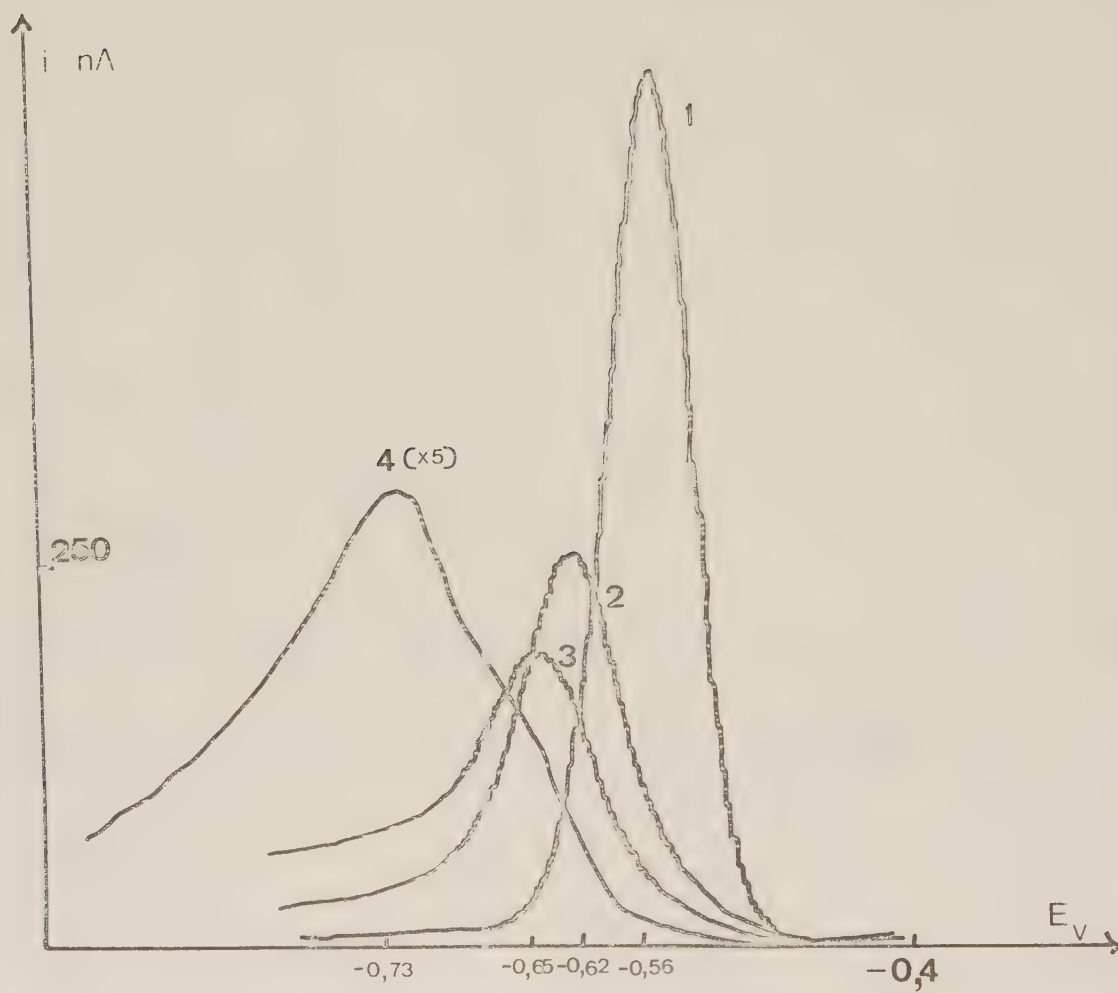


FIGURE 23 - Influence de l'HMPT sur le polarogramme du Cd^{2+} .

- (1) H_2O Cd^{2+} $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$
- (2) HMPT 1% Cd^{2+} $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$
- (3) HMPT 10% Cd^{2+} 10^{-4}M
- (4) HMPT 50% Cd^{2+} 10^{-4}M

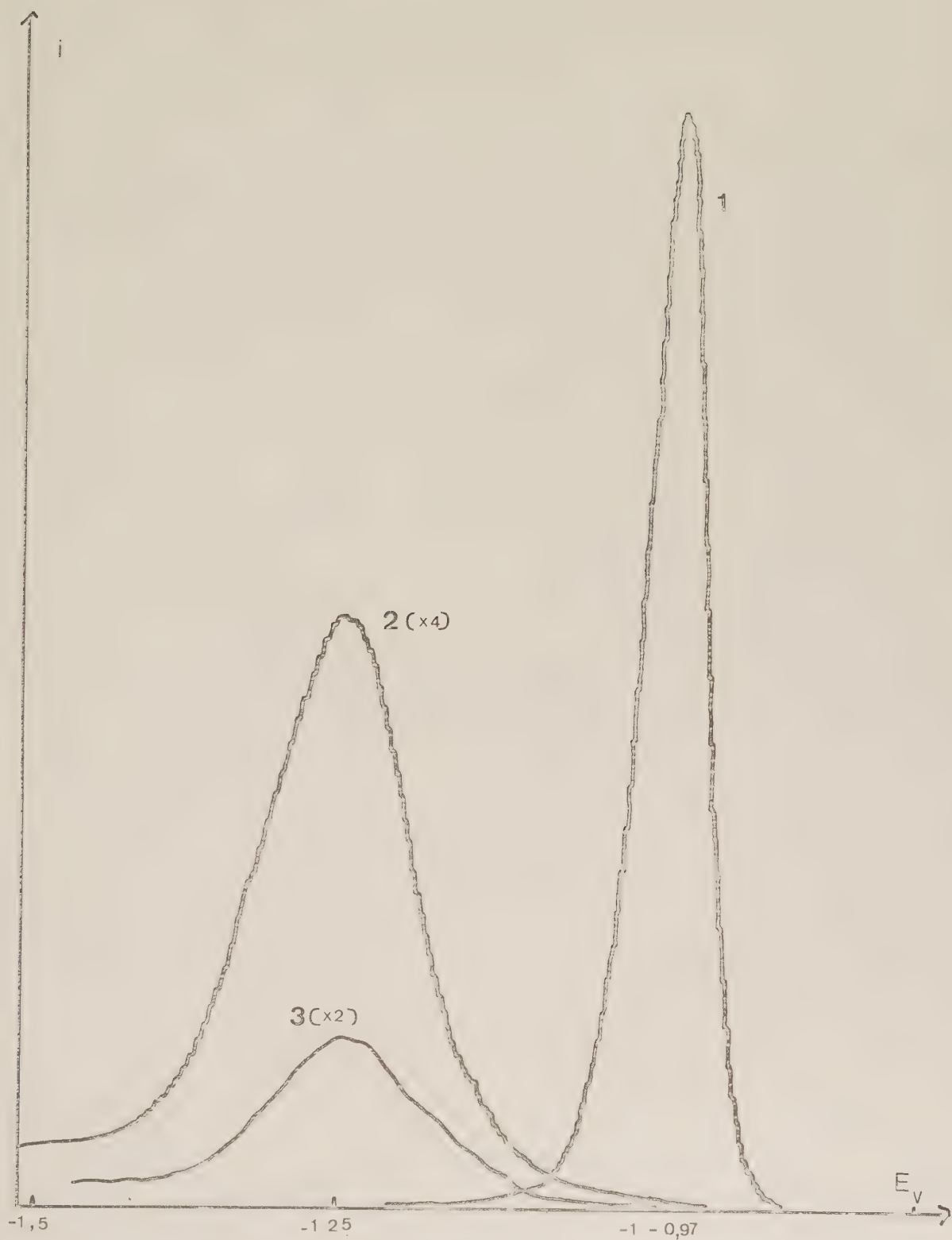


FIGURE 24 - Evolution du polarogramme du Zn^{2+} avec le pourcentage en HMPT.
 (1) $H_2O \quad Zn^{2+} \quad 10^{-4}M$; (2) HMPT 4% $Zn^{2+} \quad 10^{-4}M$; (3) HMPT 50% $Zn^{2+} \quad 10^{-4}M$



Deuxième Partie

Détection en continu



CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le millivoltmètre, les électrodes, l'enregistreur et l'ensemble polarographique sont ceux décrits dans la première partie. Les colonnes chromatographiques en verre de 25 cm de longueur sur 1,5 cm de diamètre étaient garnies : soit avec un échangeur d'ion anionique Dowex 1X8 (50-100 mesh) sous forme NO_3^- ou Cl^- , la résine fournie sous forme Cl^- est mise sous forme nitrate par lavage à l'acide nitrique 6N jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'ions Cl^- libéré, soit avec de la résine chélex 100 (50-100 mesh) sous forme sodium qui était passée sous forme H^+ par lavage à l'acide nitrique 6N.

- Capacité d'échange des résines :

- DOWEX 1X8 (50-100 mesh) : 3,2 meq/g de résine sèche sous forme Cl^-
- CHELEX 100 : 0,33 meq. de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ par ml de résine sous forme sodium.

I. 1 - Cellules à circulations.

Les électrodes spécifiques étaient montées dans une cellule à deux compartiments reliés par un verre fritté (figure 25), un compartiment pour l'électrode de référence, un compartiment (avec deux tubulures latérales pour l'écoulement des réactifs) pour l'électrode de mesure. Le volume mort de la cellule était de $0,6 \text{ cm}^3$.

Les cellules polarographiques utilisées étaient de deux types :

- une cellule (figure 25b) en verre comprenant deux compartiments séparés par un verre fritté, l'un pour l'électrode à goutte de mercure et pour la contre électrode (nappe de mercure), l'autre pour l'électrode de référence. Des tubulures latérales permettent la circulation des solutions et d'un courant d'azote permettant de maintenir la cellule sous atmosphère d'azote. Dans cette cellule le capillaire n'est pas en contact avec les parois de la cellule et le marteau peut ainsi être utilisé pour le contrôle de la chute de goutte en polarographie à tension alternative surimposée ou à impulsions. Le volume mort de la cellule est de 0,2 ml.

- Une cellule étanche (réalisée en deux exemplaires l'un en téflon, l'autre en plexiglass) de volume mort réduit ($50 \mu\text{l}$). Le capillaire étant fixé fermement le marteau ne peut être utilisé. La cellule est prévue pour un montage à trois électrodes. L'étanchéité de la cellule est assurée par différents joints indiqués dans la figure 25 c.

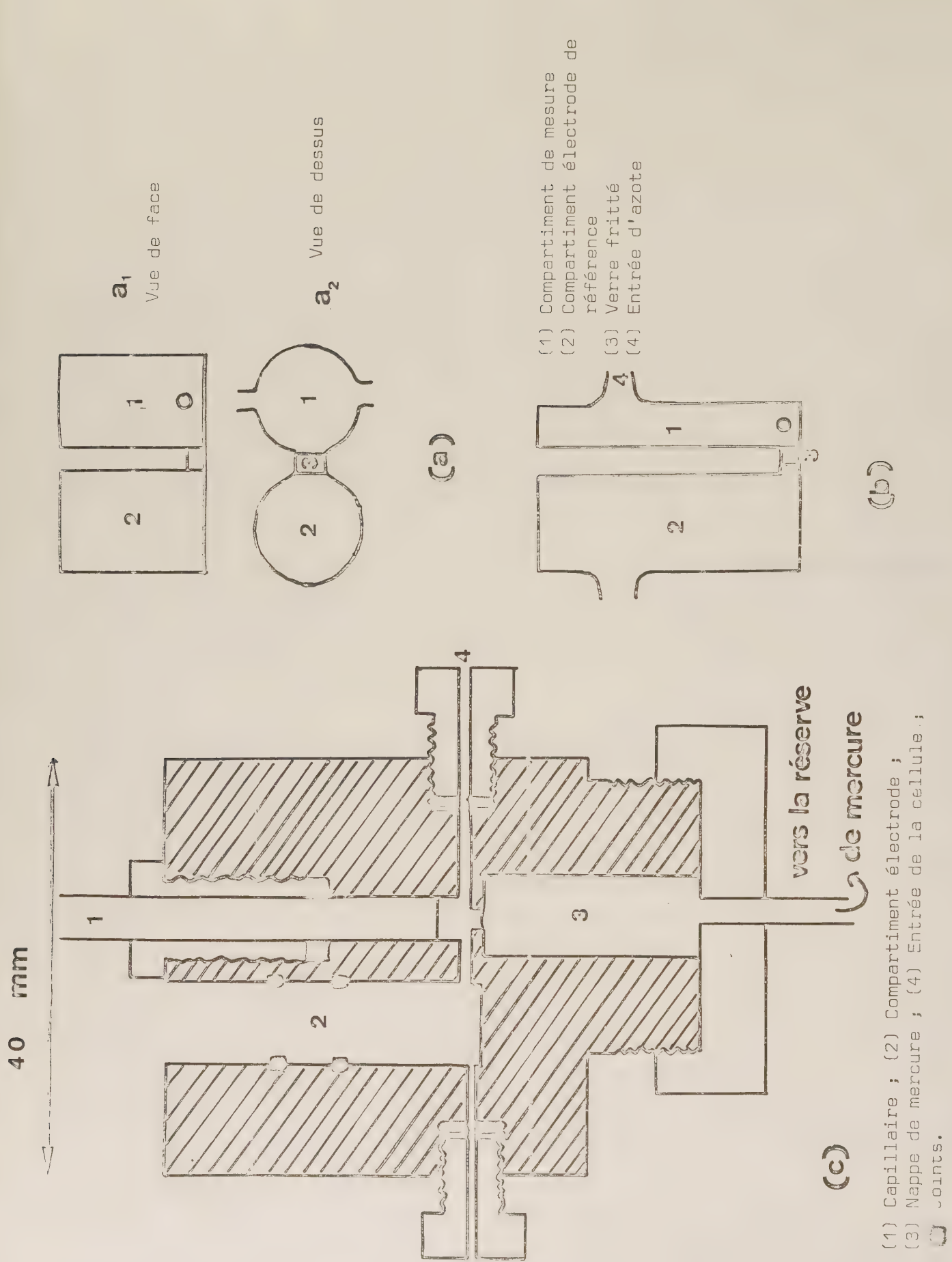


FIGURE 25 - Schéma des cellules à circulations.

La régularité du débit des solutions à travers les cellules était assurée par des pompes péristaltiques.

Nous avons utilisé deux modèles de pompes :

- pompe Minipuls GILSON à 4 canaux à vitesse réglable de 15 μ l/mn à 23 ml/mn;
- pompe PERPEX à 1 canal et à vitesse fixe (1ml/mn avec le diamètre de tube utilisé). Les tubes des pompes étaient des tubes en silicones.

Les cellules ont été testées de deux façons :

1) - En envoyant avec la pompe des solutions de compositions connues dans la cellule, la réponse du détecteur étant étudiée en fonction de la composition de la solution. On trace donc les courbes $E = f(c)$ ou $i = f(c)$.

2) - La cellule est à la sortie de la colonne chromatographique (un volume (0,5 à 1 ml) de soluté est placé au sommet de la colonne puis est élué), le détecteur permet de suivre la concentration du soluté dans l'éluant. On trace les courbes $E = f(t)$ ou $i = f(t)$.

La pompe est placée entre la colonne et l'entrée de la cellule, ce qui a pour effet d'augmenter le volume mort. Cet inconvénient peut être réduit en utilisant des tubes de pompe du plus fin diamètre possible compatible avec les débits souhaités par exemple avec un tube de 0,25 mm de diamètre les débits varient entre 15 μ l et 0,4 ml par minute. Avec les cellules étanches la pompe peut être placée après la cellule, ce qui évite l'augmentation du volume mort mais présente le risque d'aspiration de la nappe de mercure.

C H A P I T R E II

DETECTION EN CONTINU AVEC LES ELECTRODES SPECIFIQUES

Les électrodes indicatrices étaient des électrodes sensibles aux ions Cd^{2+} et Cu^{2+} .

II. 1 - FORME DES COURBES OBTENUES.

- *Tracés des courbes $E = f(c)$ -*

A l'aide de la pompe on envoie alternativement dans la cellule une solution d'électrolyte NH_4NO_3 0,1 M et des solutions de concentration connue en Cd^{2+} (milieu NH_4NO_3 0,1 M) ou de Cu^{2+} suivant l'électrode indicatrice. On obtient des courbes du genre de celles montrées dans la figure 26.

- *Tracé des pics d'élution (courbes $E = f(t)$ -*

La colonne est chargée avec de la résine anionique sous forme NO_3^- , l'éluant est NH_4NO_3 0,1 M. On obtient des courbes d'élution du genre de celles montrées dans la figure 27.

II. 2 - INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les courbes $E = f(c)$ montrent que dans les milieux étudiés la loi de Nernst est suivie pour des mesures en continu, la limite de détection étant inférieure à 10^{-6}M .

- *Interprétation quantitative des pics d'élution -*

Expérimentalement on trace les courbes $E = f(t)$, la surface du pic d'élution est $S = \int_0^\infty E dt$. Le débit d de la colonne étant constant le volume de solution passe dans la cellule pendant le temps t .

$$v = d \cdot t$$

d'autre part :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \log (M^{2+})$$

d'où :

$$S = \int_0^\infty \frac{(E^\circ + \frac{2,3 RT}{2F} \log (M^{2+})) dv}{d}$$

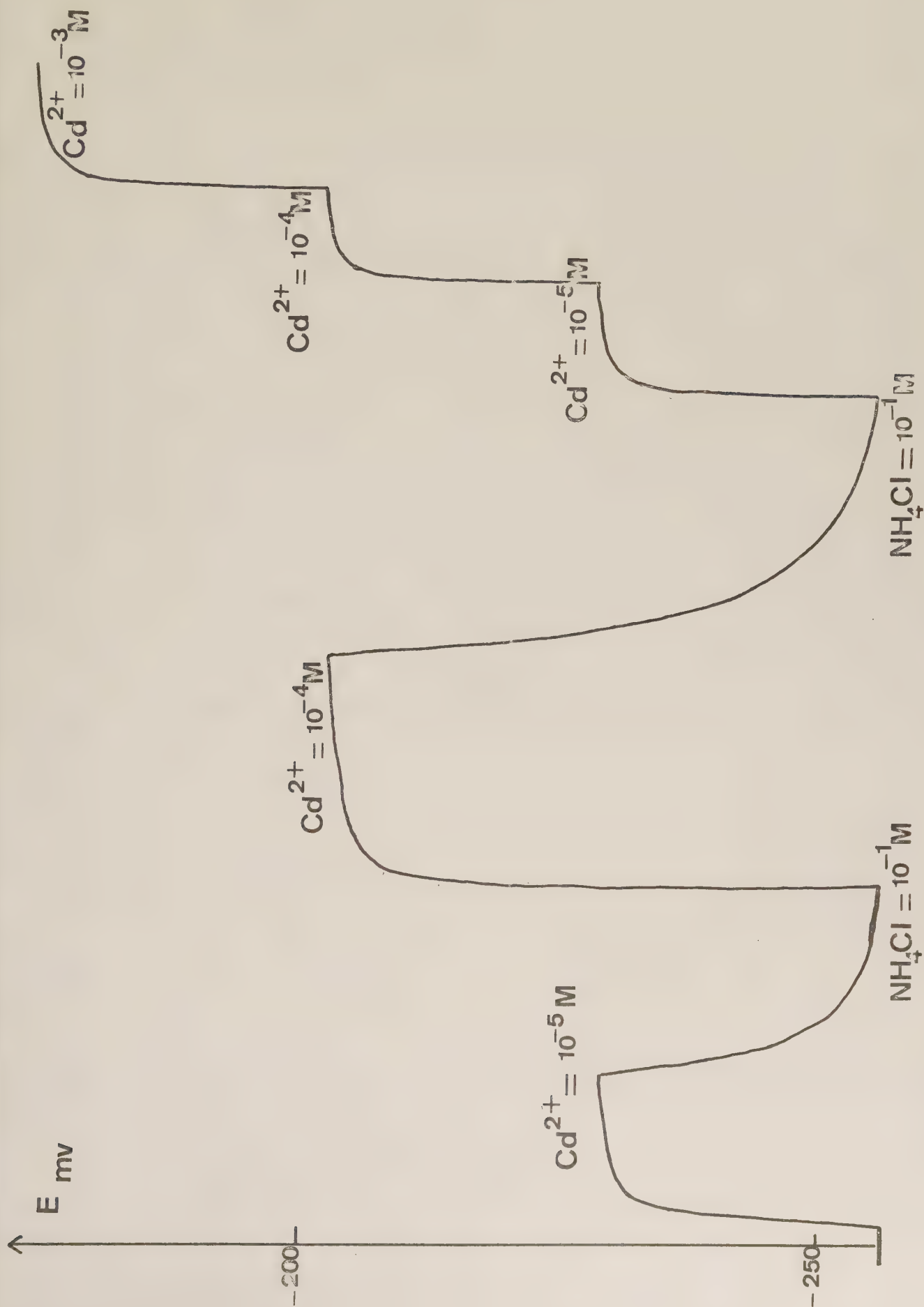


FIGURE 26 - Etalonnage de la cellule en continu - Electrode aux ions Cd^{2+}

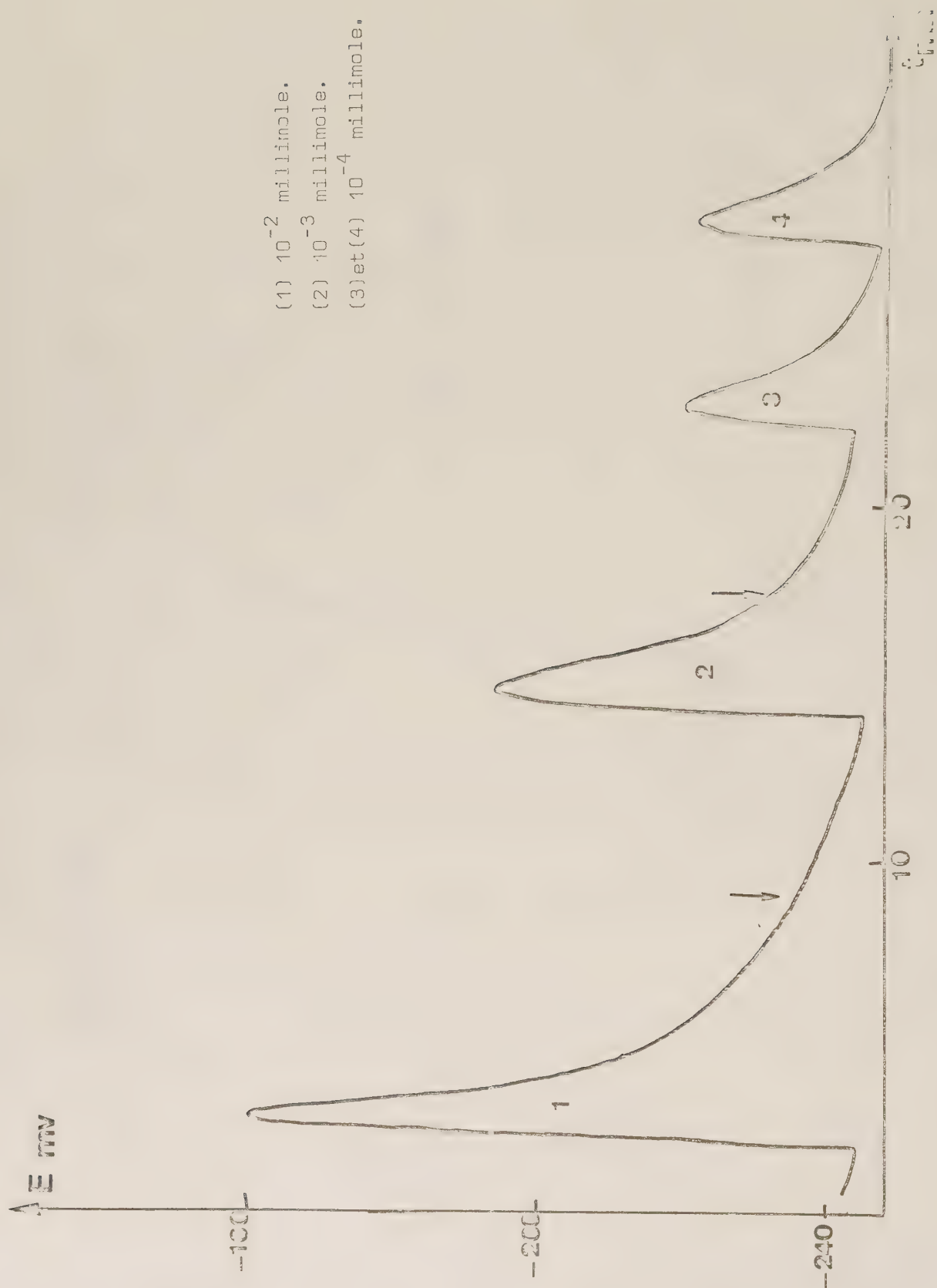


FIGURE 27 - Courbe d'élution des ions Cd^{2+} sur résine anionique. Eluant NH_4NO_3 0,1M. Débit 1ml/mn.
 (Détection avec les électrodes spécifiques).

$$S = Cte + \frac{2,3 RT}{2F} \int_0^\infty \log (M^{2+}) dv$$

La quantité de cation introduite dans la colonne :

$$N = \int (M^{2+}) dV \quad N \text{ en nombre de mole}$$

Nous n'avons pas trouvé de relation générale (quelle que soit la forme de la courbe $(M^{2+}) = f(v)$) entre $\int \log(M^{2+}) dV$ et $\int (M^{2+}) dV$ c'est à dire entre l'aire du pic d'élution et la quantité de soluté introduite comme le permettent les détecteurs à réponse linéaire en concentration. D'autre part si cette relation existait elle ne pourrait être utilisée qu'avec précaution car l'aire des pics d'élution $E = f(t)$ est assez peu reproductible à cause des dérives de la ligne de base (valeur du potentiel de l'électrode indicatrice en l'absence de l'ion détecté) et des déplacements en potentiel de cette ligne de base d'une série de mesure, à l'autre alors que la valeur du potentiel pour une concentration donnée en ion détecté reste constante. Cette instabilité de la ligne de base est également une caractéristique des détecteurs logarithmiques puisqu'en l'absence du soluté la réponse de tels détecteurs est mal définie ($\log 0 \rightarrow -\infty$).

Pour les électrodes le potentiel est lent à s'établir et est défini par la solubilité de la membrane mais aussi par les traces d'impuretés et notamment pour nos électrodes le Cu^{2+} et le Fe^{3+} présents dans l'eau et les électrolytes supports.

A partir des courbes d'étalonnage $E = f(c)$ les courbes $E = f(v)$ peuvent être retracées par le calcul sous la forme de courbe $C = f(v)$ qui peuvent être exploitées quantitativement pour déterminer le nombre de moles de soluté qui est égal à l'aire du pic d'élution.

Les fluctuations de la ligne de base des courbes $E = f(v)$ n'interviennent plus dans la reproductibilité de la surface des pics $C = f(v)$ car les concentrations correspondant aux potentiels inférieurs à une certaine valeur peuvent être considérés comme nulles devant la concentration du maximum du pic et ainsi toute fluctuation du potentiel en dessous de cette valeur n'apparaît pas sur la courbe $C = f(v)$, ces fluctuations n'intervenant que dans la limite de sensibilité.

Avec les courbes $C = f(v)$ la reproductibilité de l'aire du pic est de l'ordre de 10%. le nombre de mole introduite pouvant être directement calculé. Le tableau n° 7 donne une comparaison entre le nombre de millimole introduite et le nombre de millimole calculée.

Cette étude montre que les électrodes peuvent être utilisées comme détecteur de chromatographie liquide mais qu'elles présentent un certain nombre d'inconvénients :

- Une exploitation quantitative directe n'est pas possible, il est nécessaire de faire un étalonnage et de retracer ensuite les courbes $C = f(V)$.

- Le temps de réponse de ces détecteurs est assez élevé (généralement de l'ordre de la minute) et il ne peut être ainsi utilisé à des débits trop importants ce qui entraînerait une déformation des courbes d'élution.

- Une précision des résultats assez moyenne.

- Un manque de versatilité ; une électrode ne peut être utilisée que pour détecter un seul ion.

- Risques d'empoisonnement de l'électrode par un autre ion lors de la détection de plusieurs ions dans l'éluant; exemple notre électrode aux ions Cd^{2+} ne peut être utilisée dans des solutions contenant des ions Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} .

Néanmoins nous pensons que de telles électrodes peuvent rendre des services en détection en continu et nous pensons notamment à la détection de certains ions comme le F^- analytiquement plus difficile à déterminer directement que les cations métalliques étudiés. La méthode polarographique s'avère nettement supérieure pour la détection de ces cations.

TABLEAU N° 7 -

Nombre de millimole introduite		Nombre de millimole calculée	
Cd^{2+}	5,00 10^{-3}	5,25	10^{-3}
	1,00 10^{-3}	1,04	10^{-3}
	1,00 10^{-4}	1,11	10^{-4}
	5,00 10^{-5}	4,54	10^{-5}
Cu^{2+}	1,00 10^{-2}	1,10	10^{-2}
	1,00 10^{-3}	0,97	10^{-3}
	1,00 10^{-4}	1,12	10^{-4}

C H A P I T R E I I I

DETECTION POLAROGRAPHIQUE EN CONTINU

Dans ce chapitre nous appellerons "polarographie en continu" les mesures faites dans la cellule à circulation; "polarographie statique" les mesures faites dans une cellule classique sans écoulement.

Les différentes méthodes polarographiques (suivant la nature du signal électrique imposé à l'électrode) sont dénommées selon la terminologie adoptée au chapitre IV de la première partie.

III. 1 - DETECTION EN CONTINU PAR POLAROGRAPHIE CLASSIQUE.
III. 1. 1 - Différences fondamentales entre les polarographies en "continu" et en "statique".

En polarographie classique on trace la courbe $I = f(E)$ à concentration constante en substance électroactive. En polarographie "en continu" on trace les courbes $I = f(v)$ ou $I = f(c)$ à potentiel constant et à concentration en substance électroactive variable. Cette méthode est donc plus une méthode ampérométrique que de la polarographie proprement dite. Cependant l'appareillage utilisé étant celui de la polarographie et la connaissance des polarogrammes (courbe $I = f(E)$) étant nécessaire à l'étude de la détection en continu, nous avons gardé le vocable polarographie. La valeur du potentiel d'électrolyse choisi est suffisamment négative pour que le courant mesuré soit le courant de diffusion donné par l'équation d'ILKOVIC. Ce courant de diffusion étant identique, que le processus soit réversible ou irréversible, la réversibilité ou non du système n'aura que peu d'importance dans la détection en continu et les mêmes valeurs du courant d'électrolyse et la même limite de sensibilité pourra donc être atteinte (si n et D sont les mêmes) pour un système réversible ou irréversible. En polarographie classique la limite de sensibilité est due à l'existence d'un courant capacitif variable avec le potentiel et la substance électroactive ne peut plus être détectée si le courant faradique devient trop faible devant ce courant capacitif car il s'agit de détecter un courant variable (faradique) se surimposant à une autre variation de courant (capacitif) par contre en polarographie en continu on opère à potentiel constant et la sensibilité sera limitée par les fluctuations accidentelles du courant capacitif (ou des courants résiduels) au cours du temps et non par la valeur absolue

de celui-ci qui pourra être éliminé par un système de décalage du courant.

Une autre différence importante est l'influence de la circulation de la solution sur l'électrode à goutte de mercure ce qui se traduit par deux effets :

- influence sur le temps de chute de goutte (en chute libre),
- influence sur l'épaisseur de la couche de diffusion au niveau de la goutte de mercure ce qui se traduit par une augmentation du courant de diffusion avec la vitesse linéaire d'écoulement.

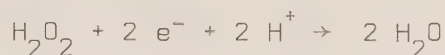
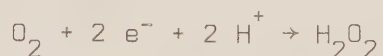
Le volume de la cellule est beaucoup plus faible de 50 à 300 μl pour les cellules que nous avons utilisées alors qu'en polarographie classique les volumes de solutions sont supérieures à 10 cm^3 ($10\text{ }\mu\text{l}$) mais comme la solution est continuellement renouvelée il ne se pose donc pas de problèmes de consommation de la substance électroactive au niveau de l'électrode.

III. 1. 2 - Etude de la stabilité du courant résiduel.

C'est la stabilité du courant résiduel qui nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, limitera la sensibilité de la méthode.

Les essais montrent que la stabilité du courant résiduel est de l'ordre du millième de sa valeur totale que ce soit du courant capacitif ou des courants d'électrolyse des impuretés ou de l' O_2 dissous.

Ce point est assez important car il montre que l'on pourra atteindre de bonne sensibilité même sans dégazer les solutions, ce qui en chromatographie sur colonne oblige à modifier le montage généralement utilisé et pose un certain nombre de problèmes que nous aborderons dans un paragraphe suivant. Le polarogramme de l' O_2 dissous dans l'eau présente deux vagues à $-0,1\text{ V}$ et $-0,8\text{ V}$ correspondant respectivement aux mécanismes de réduction suivants :



La valeur du courant de réduction de l' O_2 étant à -1V (par rapport à une électrode au calomel saturé) environ 50 fois supérieur au courant capacitif (en milieu $\text{NH}_4\text{Cl } 0,1\text{ M}$). Cette valeur correspond au courant de réduction d'une espèce électroactive (Cd^{2+}) à une concentration de $8,10^{-4}\text{ M}$. Les fluctuations sont donc de l'ordre du courant de réduction d'une espèce à une concentration inférieure à 10^{-6} M .

Les mesures du courant dans ces conditions obligent à utiliser un système de décalage et d'amortissement du courant car la surface de la goutte variant il en est de même du courant et aux fortes sensibilités ces oscillations sont amplifiées et pour les maintenir à une hauteur raisonnable on est amené à utiliser

des circuits d'amortissements ayant des constantes de temps assez élevées (plusieurs secondes) ce qui peut être gênant dans le cas de mesures rapides (colonnes à débit élevé, pic d'élution étroit, volume de cellules très réduits).

Deux solutions ont été envisagées pour éviter l'utilisation d'un amortissement trop important :

1) - Les capillaires CMT 5/24 sont des capillaires à très fin diamètre intérieur et à chute de goutte naturelle très lente, environ 15 secondes. Avec le marteau la durée de vie de goutte peut être imposée et les gouttes obtenues sont très petites ce qui diminue le courant résiduel et aussi le courant de mesure mais l'expérience montre qu'en maintenant les hauteurs d'oscillations à une valeur donnée et à amortissement constant, la hauteur relative du courant de mesure augmente quand on diminue la vie de goutte et augmente ainsi la sensibilité.

Exemple $\text{Co}^{2+} \quad 5 \cdot 10^{-5} \quad \text{NH}_4\text{Cl} \quad 0,1 \text{ M}$

Vie de goutte	amortissement	sensibilité	hauteur h_1 des oscillations	hauteur h_2 du courant d'électrolyse	h_2/h_1
1g/s	1 s	125nA/25cm	4,2 cm	16,5 cm	3,94
1g/1,5s	1 s	250nA	5,2 cm	9,2 cm	1,77
1g/2s	1 s	500nA	4,1 cm	4,3 cm	1,05
1g/2s	3 s	250nA	2,5 cm	8,3 cm	3,32

2) L'UAP₄ permet l'enregistrement du courant à un moment donné de la vie de goutte sur un temps donné. En enregistrant le courant à la fin de vie de goutte sur un temps court (inférieur à 100ns) on élimine pratiquement les oscillations, mais un tel système est très sensible aux parasites électriques (et notamment à la présence de la pompe) et aux très fortes sensibilités la ligne de base est très irrégulière ce qui fait que les performances obtenues n'ont pas été supérieures à celles obtenues en enregistrant le courant sur toute la durée de la vie de la goutte.

III. 1. 3 - Détection en continu de quelques cations métalliques.

L'étude de la stabilité du courant résiduel de réduction de l'O_2 nous montre qu'il est possible d'atteindre de bonne sensibilité même en l'absence de dégazage. Nous allons montrer qu'expérimentalement c'est ce que l'on observe.

Comme pour la détection en continu avec électrode spécifique nous allons étudier les courbes $i = f(c)$ et les courbes d'élution $i = f(v)$.

- Etude des courbes $i = f(c)$ -

On peut remarquer que les auteurs qui ont étudié la chromatopolarographie (28,29,30) se sont intéressés uniquement aux courbes d'élution $i=f(v)$ qui, comme la réponse du détecteur est linéaire, peuvent directement être exploitées par des courbes d'étalonnage du genre $S = f(n)$. Néanmoins les courbes $i=f(c)$ permettent

d'étudier la linéarité du détecteur, une exploitation quantitative directe et d'expliquer certaines anomalies des courbes d'élution.

Le Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ont été détectés en milieu NH_4Cl 0,1M ; le Cu^{2+} , Cd^{2+} en milieu KNO_3 0,1M (1 g/s; potentiel à -1V/nappe de mercure pour Cu^{2+} et le Cd^{2+} et -1,5 V pour le Co^{2+} et Zn^{2+} , la constante de temps du circuit d'amortissement est de 1s. Les mesures sont effectuées sur l'appareil Tacussel. La forme des courbes et les résultats expérimentaux sont donnés figures 28 et 29.

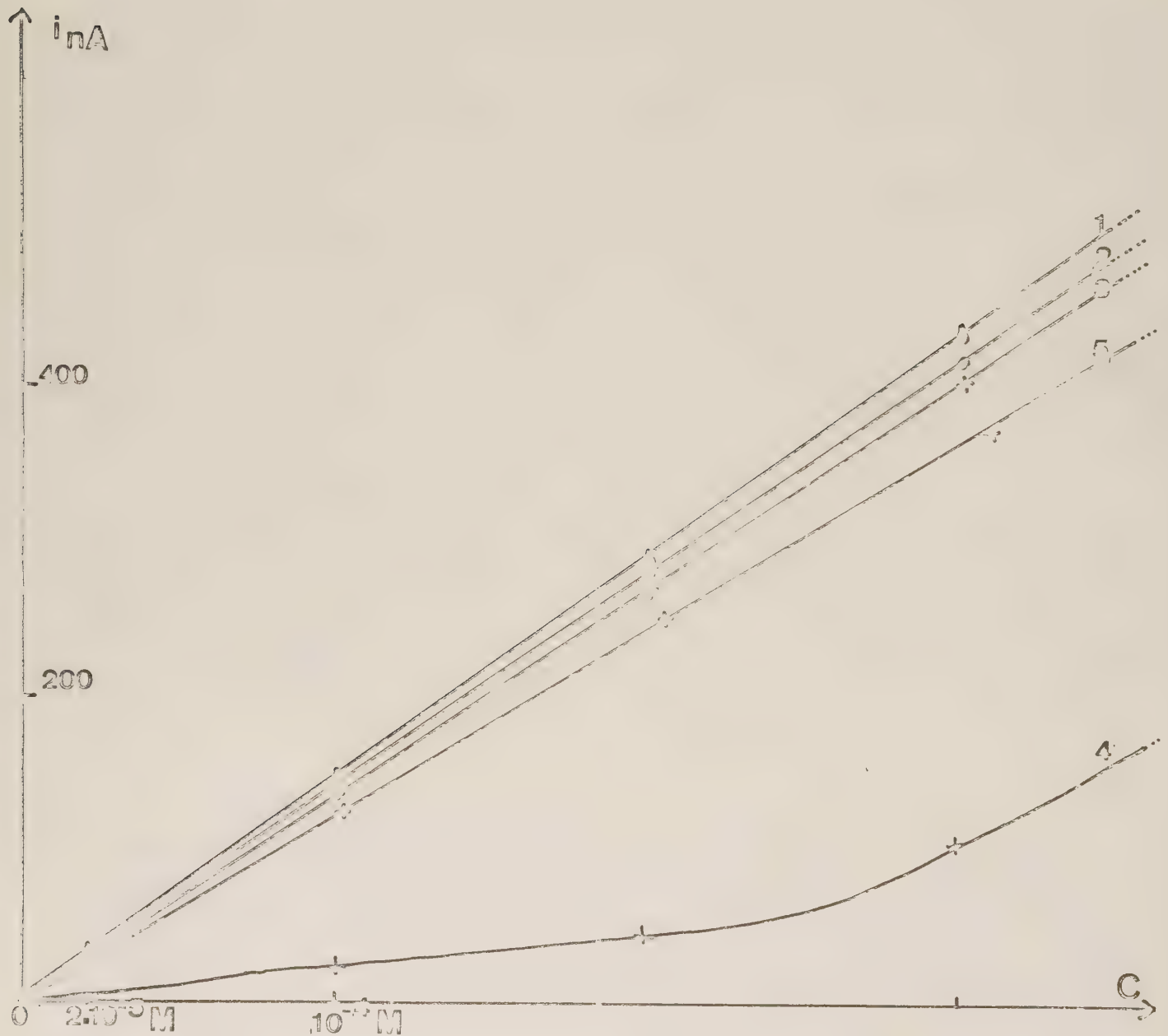


FIGURE 28 - Linéarité de la réponse du détecteur pour quelques cations.

- (1) Cd^{2+} NH_4Cl 0,1M ; (2) Cu^{2+} NH_4Cl 0,1M ;
(3) Co^{2+} NH_4Cl 0,1M ; (4) Cu^{2+} NH_4NO_3 0,1M ;
(5) Cd^{2+} NH_4NO_3 0,1M .

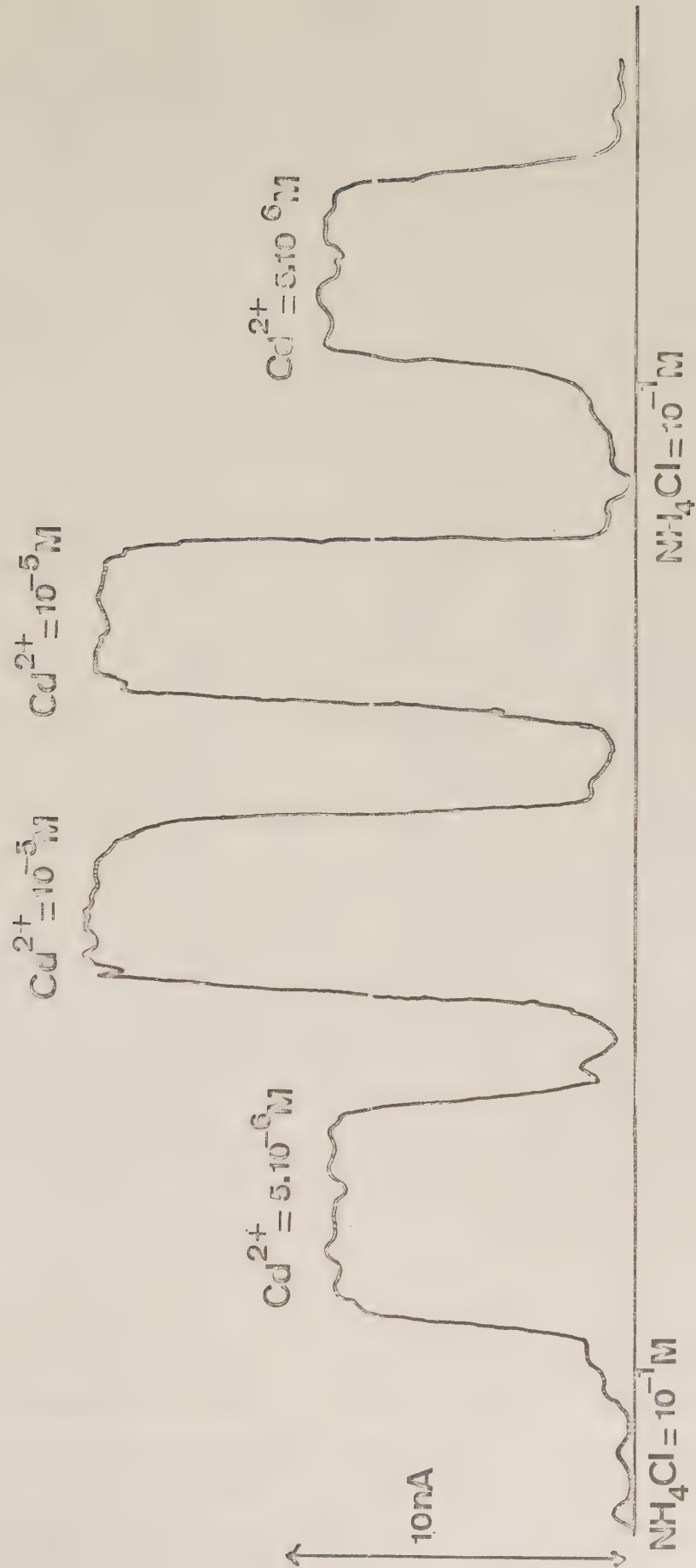


FIGURE 29 - Allure des courbes $i=f(c)$.

La réponse du détecteur est linéaire en milieu NH_4Cl pour le Cu^{2+} , le Cd^{2+} , le Zn^{2+} , la limite de détection étant de l'ordre de 10^{-6}M . La réponse n'est pas linéaire pour le Cu^{2+} en milieu KNO_3 . Pour les concentrations en Co^{2+} inférieures à 10^{-5}M la décroissance du courant n'est plus linéaire, il y a un maximum de courant peu reproductible à l'arrivée et au départ du soluté dans la cellule (figure 30).

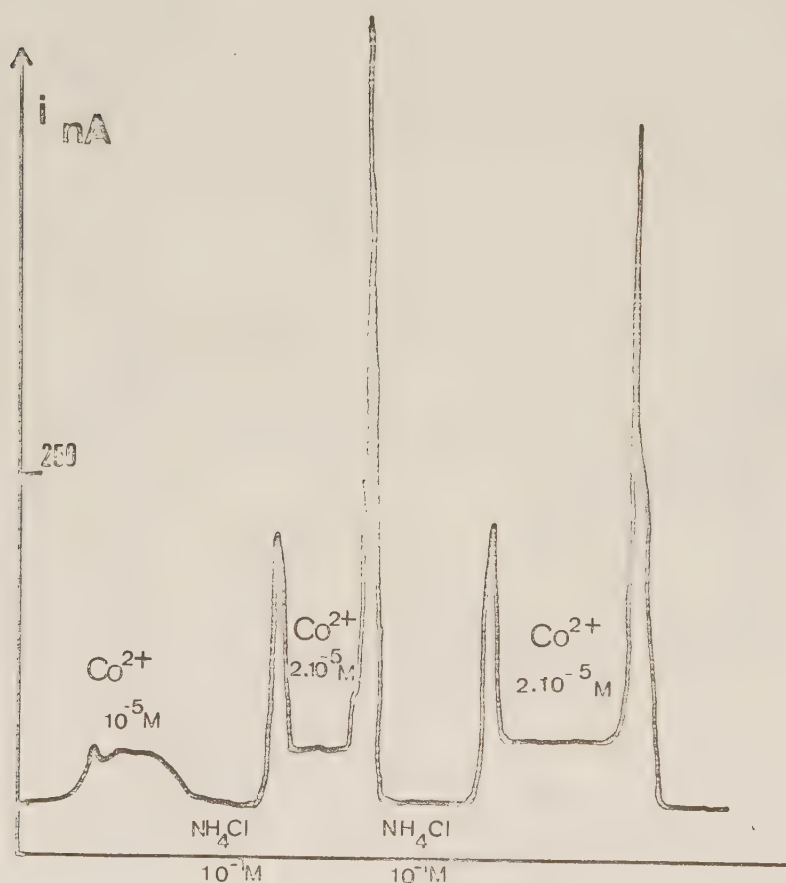


FIGURE 30 - Maxima dans le tracé des courbes en continu, $i=f(c)$.

Avec un montage à deux électrodes on ne peut guère dépasser des concentrations de l'ordre de 10^{-3}M car le courant devient suffisamment important pour que la chute ohmique ne soit plus négligeable ce qui entraîne une non linéarité de la réponse et des déformations des courbes d'élution.

Mais avec le montage à trois électrodes des concentrations beaucoup plus importantes peuvent être atteintes. Le courant est linéaire jusqu'à des

concentrations de l'ordre de 10^{-1} M (électrolyte support NH_4Cl 1M).

- Etude des courbes d'élution -

Nous avons étudié avec des débits de 1 ml/mn l'élution du Cu^{2+} , du Co^{2+} et du Zn^{2+} sur résine anionique sous forme Cl^- l'éluant étant NH_4Cl 0,1 M et l'élution du Cd^{2+} et du Cu^{2+} sur résine anionique sous forme NO_3^- l'éluant étant NH_4NO_3 0,1 M, les potentiels de travail sont ceux choisis dans l'étude des courbes $i = f(c)$. Ces solutés ne sont pas retenus sur la résine, les pics d'élution ont donc la même forme (figure 31) sauf pour le zinc qui lui est légèrement retenu sur résine anionique Cl^- par formation du complexe ZnCl_3^- (figure 32).

- Interprétation quantitative des résultats -

L'aire du pic d'élution $S = \int (i - i_0) dt$

- i est le courant de réduction du soluté

- i_0 le courant résiduel

- S est mesuré en unité d'intensité $\times$ unité de temps

$i - i_0 = kC$ (équation d'ILKOVIC) ; C est la concentration.

$v = d \cdot t$; v est le volume d'éluant ; d : le débit ; t : le temps.

D'où :

$$S = \int \frac{kC}{d} dv = \frac{k}{d} \int c dv.$$

Le nombre de mole introduite au sommet de la colonne $n = \int c dv$

d'où :
$$\frac{S \cdot d}{k} = n$$

Il y a deux façons d'exploiter quantitativement les courbes d'élution :

- 1) - En injectant au sommet de la colonne des quantités connues de la substance dans les mêmes conditions que l'échantillon à mesurer, on trace ainsi une droite d'étalonnage $S = f(n)$.
- 2) - En envoyant directement dans la cellule des concentrations connues de la substance dans le même électrolyte que l'éluant (tracé des courbes $i = f(c)$) à un débit connu ce qui permet de connaître k et d et de calculer n après mesure de l'aire du pic d'élution en Ampère $\times$ seconde.

Les courbes d'étalonnage $S = f(n)$ sont linéaires (figure 33) pour l'élution Cu^{2+} , Co^{2+} (jusqu'à $n=10^{-3}$ millimole) sur résine anionique Cl^- et Cd^{2+} sur résine anionique NO_3^- , la limite de détection étant de 10^{-5} millimole.

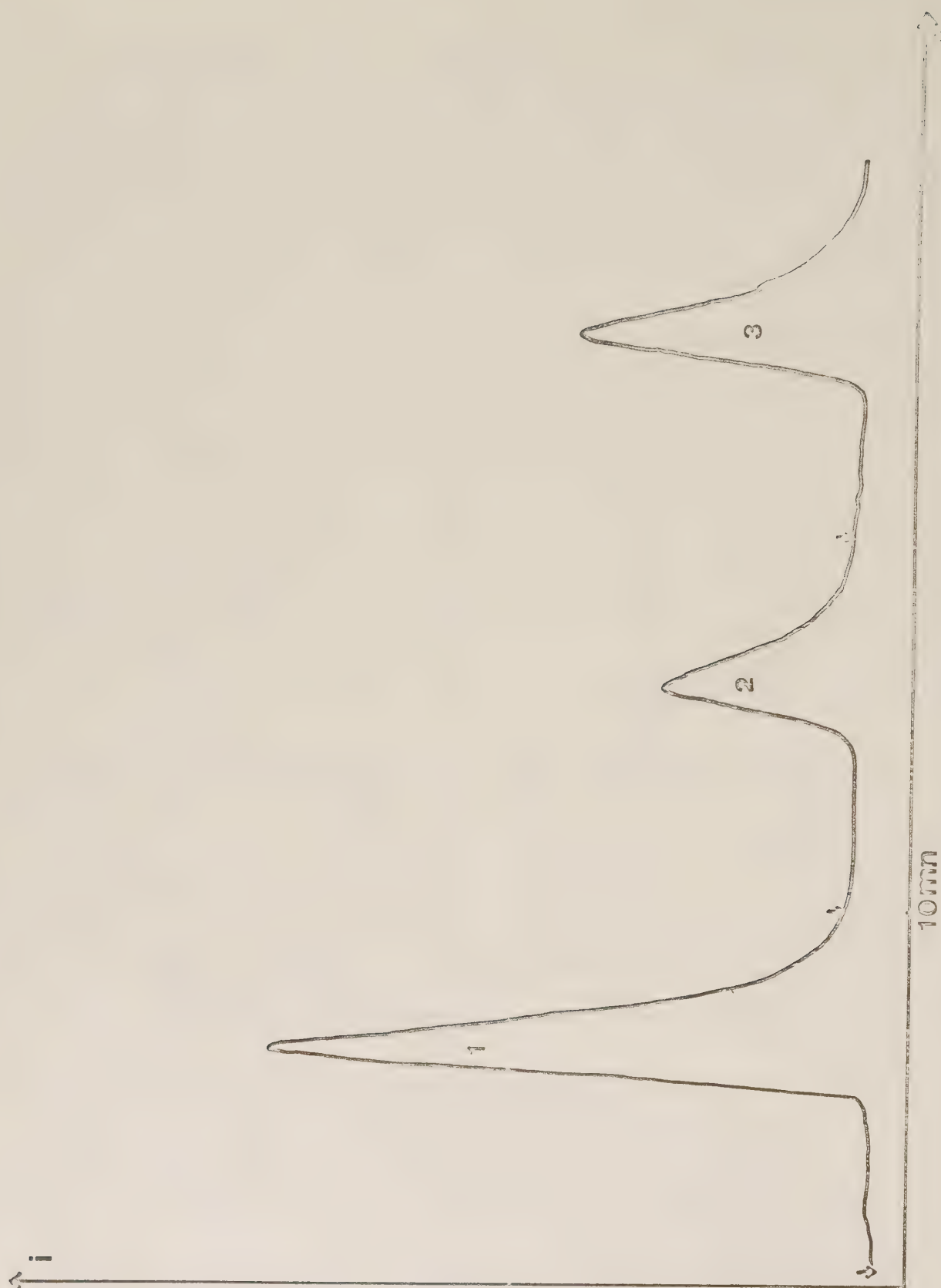


FIGURE 31 - Allure des courbes d'élution de chromatographie pour un soluté non retenu. Elution du Cu^{2+} par NH_4Cl 0,1M sur résine anionique débit 1ml/mn. (1) $5 \cdot 10^{-4}$ millimole ; (2) $2 \cdot 10^{-4}$ millimole ; (3) $3 \cdot 10^{-4}$ millimole.

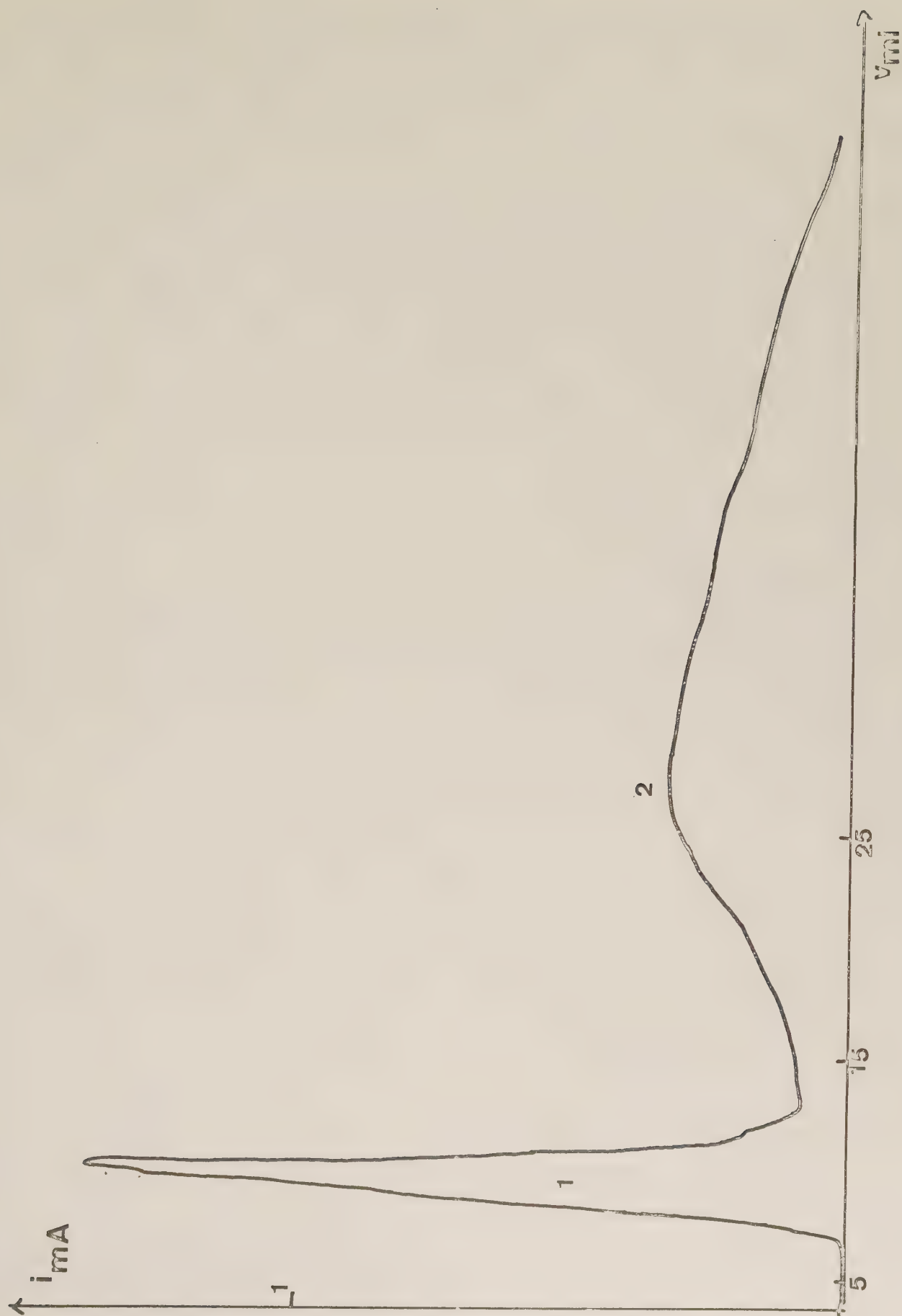


FIGURE 32 - Courbe d'élution d'un mélange Cu^{2+} - Zn^{2+} sur résine anionique.
(1) Cu^{2+} 10^{-3} millimole ; (2) Zn^{2+} 10^{-3} millimole ;
éluant NH_4Cl 0,1M.

La reproductibilité des pics est meilleure que 2% et la quantité de cations introduite peut être déterminée à 3 à 4% par la méthode de la droite d'étalonnage $S = f(n)$, (les performances sont inférieures par le calcul direct à partir des courbes d'étalonnage $i=f(c)$). Par contre les courbes d'étalonnage du Cu^{2+} sur résine anionique NO_3^- et du Co^{2+} sur résine anionique Cl^- en dessous de 10^{-3} millimole ne sont pas linéaires. L'aire des pics d'élution présentant même la particularité de croître quand le nombre de mole introduite diminue; ce résultat est compatible avec les anomalies présentées par les courbes $i=f(c)$ qui indiquaient le maxima à l'entrée et à la sortie du soluté. Les pics d'élution comportent eux aussi des maxima à l'arrivée et à la sortie du soluté. On peut noter qu'à ces concentrations les polarogrammes du cobalt dans NH_4Cl 0.1M ne présentent pas de maxima ni de première ni de seconde espèce lorsqu'ils sont tracés en statique.

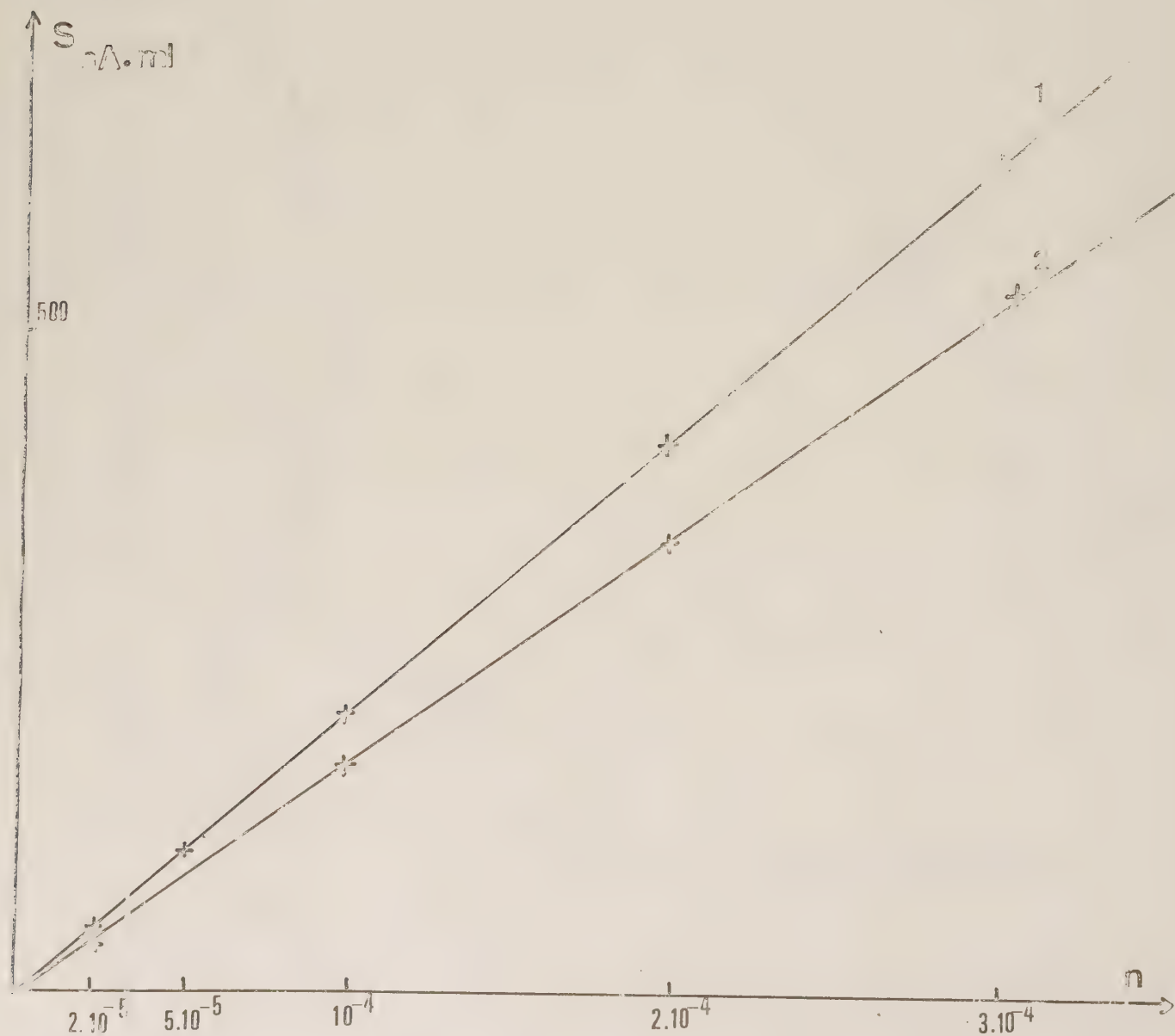


FIGURE 33 - Courbes d'étalonnages $S = f(n)$. (1) Cu^{2+} sur résine anionique Cl^- .
(2) Cd^{2+} sur résine anionique NO_3^- .

Une détection polarographique sans dégazage est possible et de bonnes sensibilités peuvent être atteintes, de l'ordre de 10^{-6} M (ce qui correspond aux sensibilités atteintes en polarographie classique statique et en détection en continu avec les électrodes spécifiques).

Pour obtenir une limite de sensibilité inférieure il sera nécessaire d'éliminer l' O_2 dissous.

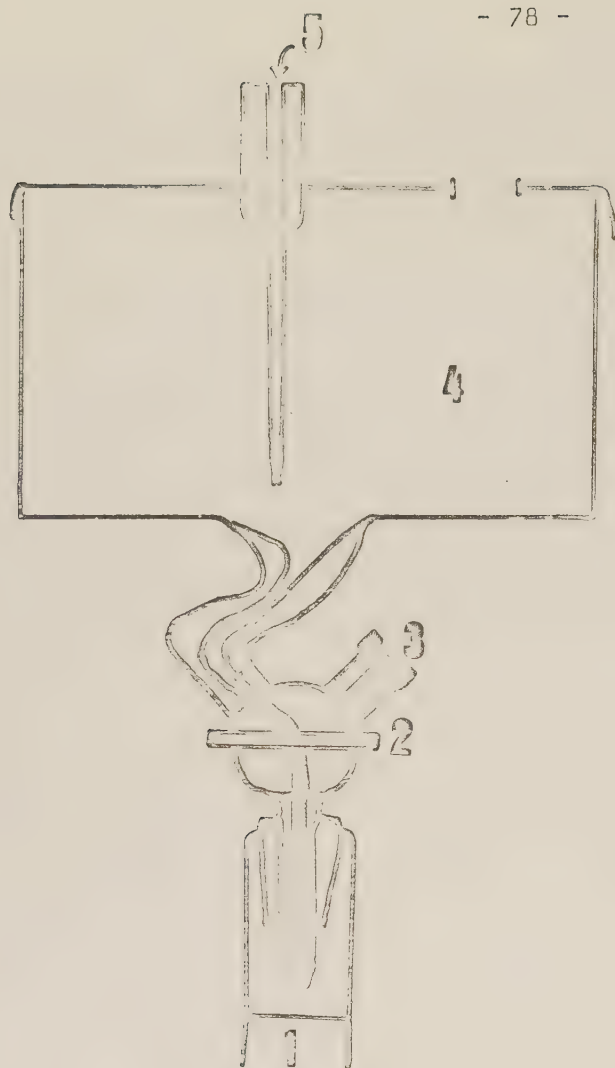
Le dégazage des solutions présente l'inconvénient de ralentir sensiblement la vitesse d'opération de la méthode et de compliquer le mode opératoire et l'appareillage car l'éluant devra être avant usage soigneusement dégazé, puis la colonne balayée avec cet éluant jusqu'à ce que l' O_2 emprisonné dans la colonne ait disparu. Cette opération peut être suivie par polarographie, le courant de réduction de l' O_2 dissous diminuant jusqu'à une valeur stable correspondant au courant capacitif. Ces deux opérations demandaient environ 30 minutes. Le soluté doit également être dégazé.

Le taux d' O_2 dissous doit être le plus faible possible mais surtout constant tout au long de l'élution, le deuxième facteur étant plus important que le premier car, comme nous l'avons vu, ce qui importe c'est la stabilité du courant résiduel plus que sa valeur absolue. Aussi les colonnes doivent être particulièrement étanches, ainsi que la cellule de mesure (qui peut être également maintenue sous atmosphère d'azote). Les tubulures en matière plastique classique (silicone par exemple) de raccord ou celles de la pompe doivent être proscrites car elles laissent diffuser l' O_2 , il faut les remplacer par des tubes imperméables aux gaz (tube en isoversinic par exemple). Un système étanche d'injection des échantillons doit être prévu, pour notre part nous avons utilisé le système schématisé dans la figure 34 qui représente également le système de dégazage de l'éluant.

L'échantillon dégazé était prélevé avec une seringue (0,5 ml) puis injecté à travers le septum dans la colonne.

La diminution du courant résiduel était d'un facteur 10 à -1,4V et 15 à -1V alors que si l'on compare les valeurs du courant capacitif et du courant de réduction de l' O_2 pour le même électrolyte support en polarographie statique l'écart est respectivement de 30 et 50 ce qui voudrait dire que soit notre dégazage n'était pas parfait et que de l' O_2 diffusait de manière régulière et reproductible à travers notre montage, soit qu'en polarographie continue le courant capacitif croît plus vite avec la vitesse d'écoulement que le courant faradique.

Dans ces conditions avec le Cd^{2+} (à -1V) la limite de sensibilité en concentration est inférieure à 10^{-7} M et 10^{-6} millimoles injectées au sommet de la colonne peuvent être détectées.



- (1) Sommet de la colonne.
- (2) Robinet.
- (3) Septum.
- (4) Réserve d'éluant.
- (5) Entrée d'azote.

FIGURE 34 - Schéma du système d'injection.

III. 2 - APPLICATION DES METHODES POLAROGRAPHIQUES RECENTES A LA DETECTION EN CONTINU.

Les améliorations apportées par ces méthodes sont : une meilleure sélectivité et une meilleure sensibilité. Le premier facteur n'est pas particulièrement intéressant en détection chromatographique puisque les solutés sont généralement séparés à la sortie de la colonne. La meilleure sensibilité est obtenue en éliminant le courant capacitif qui on l'a déjà vu à un rôle beaucoup moins décisif en polarographie classique en continu.

Les essais effectués en pulse polarographie (méthode dérivée) ont montré qu'aux fortes sensibilités la ligne de base obtenue est instable et nous n'avons pu actuellement obtenir des performances supérieures à celles obtenues en polarographie classique.

Nous pouvons cependant signaler que la méthode est très sensible aux parasites électriques et que la qualité de la prise de terre est très importante pour obtenir des résultats satisfaisants en polarographie à impulsions (méthode statique) (31). Lors de nos essais la prise de terre ne présentait pas

les qualités requises (elle a depuis lors été changée), dans ces conditions on notait que la présence de la pompe n'est pas faite pour améliorer la stabilité du courant.

III - 3 - COMPARAISON DES DEUX TYPES DE CELLULES UTILISEES.

Dans ce chapitre nous avons utilisé indifféremment les deux types de cellules (sauf quand la chute de goutte était imposée par le marteau où seule la cellule en verre pouvait être utilisée).

Elles permettent des performances du même ordre, cependant les cellules étanches se sont avérées d'un emploi beaucoup plus délicat (aspiration de la nappe de mercure, régularité de la chute de goutte) la cellule en verre (volume mort 300 μ l) s'est avérée bien adaptée à nos conditions expérimentales de débit 1 ml/mn et de largeur du pic d'élution (5 ml).

Le volume de la cellule doit être en relation avec les conditions expérimentales : débit de la colonne, largeur du pic d'élution, et temps de réponse du détecteur (temps de chute de goutte en polarographie).

Nous pouvons proposer quelques relations entre ces facteurs pour un bon fonctionnement du détecteur. Le renouvellement complet du volume de la cellule doit s'effectuer sur un temps supérieur au temps de chute d'au moins 3 gouttes (3 mesures).

$$3\tau < \frac{V}{d} \quad - \quad V = \text{volume de la cellule; } d = \text{débit de la colonne; } \\ \tau = \text{temps de chute de goutte.}$$

Sur la durée du pic d'élution le volume de la cellule doit au moins être renouvelé 10 fois,

$$10 V < l \quad l \text{ est la largeur (à la base) du pic en unité de volume}$$

d'où la relation pour le volume de la cellule :

$$3\tau \cdot d < V < \frac{l}{10}$$

Des conditions plus restrictives peuvent évidemment être choisies car plus il y aura de mesures sur un renouvellement complet de la cellule et plus il y aura de renouvellement sur la sortie du pic d'élution plus la détermination sera précise.

III. 4 - DETECTION POLAROGRAPHIQUE EN MILIEU EAU-HMPT.

Au départ de cette étude il nous avait semblé intéressant d'appliquer les méthodes de détection en continu à un problème déjà étudié au laboratoire par des méthodes classiques la séparation des cations sur résine en milieu eau-HMPT, étude entreprise par COIC (10) et IMBERT (11). Ils avaient surtout

étudié les coefficients de partage de ces cations sur différentes résines et avaient également abordé des séparations chromatographiques. Nous pensions donc développé cette étude grâce à notre appareillage mais il s'est vite avéré que l'HMPT était un solvant extrêmement fragile du point de vue polarographique, d'autre part étant donné la viscosité de ce solvant l'imposition du débit par une pompe entraînait la formation d'agglomérats de résine et des dislocations à l'intérieur de la colonne. On peut signaler à ce propos qu'il est préférable d'imposer une pression à l'entrée de la colonne qu'une aspiration à la sortie, nous avons cependant choisi cette solution pour des raisons de simplicité et en milieu aqueux et pour des débits faibles il n'y a pas d'irrégularité du tassement de la résine dans la colonne.

Les temps d'équilibres de distribution des cations entre le solvant (eau-HMPT) et la résine sont assez élevés (1 heure) et les débits adoptés doivent être faibles (0,1 ml/ mn) et les temps de rétention sont très élevés. Ce qui fait que la méthode de détection en continu s'est avérée peu efficace et surtout peu fiable (à cause de la fragilité du solvant et des distributions dans la colonne).

CONCLUSION.

Pour les systèmes minéraux étudiés, la polarographie classique a des performances intéressantes pour la détection chromatographique en continu (reproductibilité des résultats et bonne sensibilité 10^{-7} M).

L'étude de système organique serait également possible PL, JOYNES (29) et J.G. KOEN (30), ont obtenu avec des nitrophénols des limites de détection inférieures à 10^{-8} M avec un appareillage de polarographie classique.

La réponse linéaire du détecteur permet une exploitation classique des résultats et les temps de réponse peuvent être réduits à moins de une seconde en utilisant une chute de goutte rapide et pas d'amortissement.

La connaissance du comportement polarographique ("en statique") de la substance électroréductible est nécessaire pour une détection en continu valable.

Nos essais avec les méthodes récentes n'ont pas été entrepris dans des conditions favorables, cependant la polarographie à impulsions devrait permettre d'abaisser la limite de détection dans le cas des systèmes réversibles.

C O N C L U S I O N

Par ce travail nous ne prétendons apporter qu'une modeste contribution au problème de la détection en continu.

L'examen des deux types de détection, électrodes spécifiques d'une part, polarographie d'autre part a permis d'obtenir des résultats qui peuvent intéresser également d'autres domaines que celui de la détection en continu.

Sans insister sur la difficulté de réalisation d'électrodes qui soient hautement spécifiques et ayant des performances suffisantes nous avons pu montrer par nos exemples en milieu eau-HIPT l'intérêt de telles électrodes dans l'étude des phénomènes d'associations dans les milieux mixtes.

Dans le cadre de la détection en continu adaptée à la chromatographie sur colonne, notre travail nous permet de penser que la méthode polarographique est beaucoup plus riche en possibilités que la méthode par électrodes spécifiques (dans leurs états technologiques actuels).

Enfin nous avons également montré dans nos exemples que la polarographie classique permet d'atteindre de bonnes performances et notamment des limites de détection meilleures que celles obtenues dans les méthodes statiques.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE - LES TECHNIQUES INDICATRICES	3
<u>CHAPITRE I</u> - ELECTRODES SPECIFIQUES	5
I. 1 - Principes généraux des électrodes spécifiques à membrane	5
I. 2 - Potentiel de l'interface solution-membrane	5
I. 3 - Mesure des potentiels	7
I. 4 - Sélectivité des électrodes spécifiques à membrane	9
I. 5 - Interférences des ions H^+	11
I. 6 - Quelques aspects pratiques	11
<u>CHAPITRE II</u> - REALISATION ET ETUDE DU COMPORTEMENT DE QUELQUES ELECTRODES	13
II. 1 - Appareillage et réactifs	13
II. 2 - Electrodes à échangeurs d'ions liquides	13
II. 3 - Electrode sensible aux ions Cu^{2+}	14
II. 4 - Electrodes à membranes solides	22
II. 5 - Précision des mesures	28
- Conclusion	30
<u>CHAPITRE III</u> - ETUDES D'ASSOCIATION EN MILIEU HMPT	31
III. 1 - Techniques expérimentales	31
III. 2 - Principe du calcul des constantes de stabilité. Electrode aux ions Cl^-	32
III. 3 - Chlorocomplexes du Cd^{2+} en milieu eau-HMPT	33
<u>CHAPITRE IV</u> - POLAROGRAPHIE	41
IV. 1 - Appareillage	41
IV. 2 - Principe des différentes techniques	42
<u>CHAPITRE V</u> - ETUDE POLAROGRAPHIQUE EN MILIEU EAU-HMPT	46
V. 1 - Le solvant : l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT)	46
V. 2 - Etude des polarogrammes de quelques cations en milieu eau-HMPT	47
DEUXIEME PARTIE - DETECTION EN CONTINU	57
<u>CHAPITRE I</u> - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	59

<u>CHAPITRE II</u>	DETECTION EN CONTINU AVEC LES ELECTRODES SPECIFIQUES.....	62
II. 1	Forme des courbes obtenues	62
II. 2	Interprétation et discussion des résultats expérimentaux	62
<u>CHAPITRE III</u>	DETECTION POLAROGRAPHIQUE EN CONTINU	67
III. 1	- Détection en continu par polarographie classique	67
III. 2	- Application des méthodes polarographiques récentes	78
III. 3	- Comparaison des deux types de cellules utilisées	79
III. 4	- Détection polarographique en milieu eau-HMPT	79
	Conclusion	80
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	-	81
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>		83

B I B L I O G R A P H I E

- 1 Ion selective electrode, N.B.S. Special publication n° 314 (1969).
- 2 B.P. NICOLSKY Zfiz. Chim. 10, 495 (1937).
- 3 G. EISENMAN Anal. Chem. 40, 310 (1968).
- 4 J. SANDBLOM J. Phys. Chem. 73, 249 (1969).
- 5 J. SANDBLOM, G. EISENMAN J. Phys. Chem. 71, 3862 (1967).
- 6 W. SIMON Angew. Chem. Internat. Edit. 9, 445 (1970).
- 7 C. GAVACH Bull. Soc. Chim. p. 3396 (1971)
- 8 J. RUZICKA, JCT. TJELL Anal. Chim. Acta 51, 1 10 (1970).
- 9 J.L. ROCCA Thèse Lyon 1972.
- 10 Y. COIC Thèse Lyon 1970.
- 11 J.L. IMBERT Thèse Lyon 1972.
- 12 J. STARY The solvent extraction of metal chelates Pergamon Press.
- 13 BAKER, TRACHTENBERG J. Electrochem. Soc. 571, (1971).
- 14 N. AKAZARYAN, E. PUNGOR Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 66 (2) 185-87 (1970)
- 15 BOULARES-POINSIGNON, L. ADAMY C.R. Acad. Sci. Paris 268 (21), 1894, (1969).
- 16 J.P. SCHARFF Bull. Soc. Chim. 413, (1972).
- 17 KIELLAND J.A.C.S. 59, 1675 (1937).
- 18 J.E. DUBOIS, P.C. LACAZE, A. de FICQUELMONT , C.R. Acad. Sci. Paris, 262, (249), (1966).
- 19 R.P. BUCK Anal. Chem. 40, 1437 , (1968).
- 20 ROSS Anal. Chem. 39 (8) 881 (1967).
- 21 LINGANE Anal. Chem. 40 (6) 935 (1968).
- 22 G.A. RECHNITZ, ZF. LIN Anal. Letters 1(1), 23 (1967).
- 23 LEDEN Z. Physik Chem. 188, 160 (1941).
- 24 L.E. VANDERZEE, H.J. DAWSON Jr. J.A.C.S. 75, 5659 (1953).
- 25 G.N. RANDALL, M. LEWIS Thermodynamics , Mc. Graw-Hill.
- 26 J.T. DONOGHUE, R.S. DRAGO Inorg. Chem. 1, 866, (1962).
Inorg. Chem. 2, 572, (1963).
Inorg. Chem. 2, 1158, (1963).
- 27 L. ROBERT Société Pierrefitte : l'hexaméthylphosphoro-triamide.
- 28 J.Y. GAL, T. YVERNAULT Bull. Soc. Chim. p. 2770 (1971).
- 29 P.L. JOYNES, R.J. MAGGS J. Chrom. Sci. 8, 427, (1970).
- 30 J.G. KOEN, J.F.K. HUBER J. Chrom. Sci. 8, 192, (1970).
- 31 R. BOTTON Thèse C.N.A.M. 1972.
- 32 G.F. REYNOLDS J. Polarogr. Soc. 12, 27-34 (1966).

Vu.

Les membres du jury :

J. TOUSSET

M. PORTHAULT

Mme BREANT

J. Tousset
Portault
Breant

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

Le Directeur de L'U.E.R. de CHIMIE-BIOCHIMIE

Baricq

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 3 octobre 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. Boidin
J. BOIDIN

